ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

Cronaca della Società

VI Congresso Internazionale di Chimica applicata

Roma, 26 aprile - 3 maggio 1906.

Conformemente alla deliberazione presa nell'ultima seduta plenaria del Congresso di Berlino del 1903, quest'anno avrà luogo a a Roma il VI Congresso Internazionale di Chimica applicata, sotto l'alto patronato di S. M. il Re d'Italia.

Il Congresso si riunirà nel nuovo Palazzo di Giustizia. Si aprirà la sera del 25 aprile con una riunione amichevole tra i Congressisti. La mattina seguente, 26 aprile, avrà luogo la seduta ufficiale d'apertura, e nel medesimo giorno si terrà la prima seduta plenaria per la costituzione dell'Ufficio di Presidenza. Nel giorno successivo 27 avranno principio le adunanze delle singole sezioni, che continueranno anche nei giorni 28, 30 aprile ed 1 e 2 maggio Oltre a queste adunanze saranno tenute durante il Congresso delle conferenze su argomenti generali dal Moissan, del Ramsay, dal Witt e dal Frank. La giornata di domenica 29 aprile sarà impiegata in una escursione nei dintorni di Roma. La seduta plenaria di chiusura avrà luogo il giorno 3 maggio.

Il Congresso promette di riuscire oltremodo numeroso e d'importanza veramente internazionale.

Il Comitato ordinatore non ha mancato di organizzare il programma del Congresso in modo da rendere vario ed attraente il soggiorno degli ospiti a Roma. Oltre ad un ufficio di informazioni pei Congressisti, il Comitato locale ha anche costituito un Comitato di signore, che avrà sede in apposito locale, presso cui le signore potranno trovare tutte le indicazioni e le agevolezze per poter visitare la città di Roma ed i suoi dintorni. Vi saranno trattenimenti e feste pei Congressisti e le loro signore e due escursioni, una in Sicilia e un'altra all'isola d'Elba e ai soffioni boraciferi della Toscana.

I soci che desiderano prendere parte al Congresso sono pregati di ritornare debitamente riempita all'Ufficio di segreteria del VI Congresso Internazionale di Chimica applicata, che ha sede in via Panisperna 89, la domanda di adesione che venne insieme al programma provvisorio spedita ad ogni socio e che si può eventualmente ritirare dall'Ufficio Centrale e dai Comitati locali. All'Ufficio Centrale devono

essere dirette tutte le questioni e le comunicazioni relative al Congresso. La quota di adesione è di L. 20 pei Congressisti e di L. 15 per le signore. Ai Congressisti le Ferrovie dello Stato accordano una riduzione variabile del 40 al 60 % sui prezzi dei biglietti ordinari a seconda della lunghezza del percorso. Ogni membro del Congresso che ne fa richiesta riceve un libretto con ventiquattro scontrini, ciascuno dei quali dà diritto ad un biglietto ferroviario col ribasso indicato. Tale libretto è valevole dall'11 aprile al 4 maggio per l'andata a Roma, e dal 26 aprile all'11 giugno pel ritorno, permettendo ai Congressisti che volessero prolungare il loro soggiorno in Italia, di utilizzare gli scontrini come credono avendo cura di far vistare il libretto dall'Ufficio di Presidenza e di attenersi alle avvertenze portate nel libretto.

Regolamento del Congresso.

Art. 1. — Il VI Congresso Internazionale di Chimica applicata posto sotto l'alto patronato di S. M. il Re d'Italia, avrà luogo a Roma nella primavera del 1906.

Art. 2. — Tutte le persone che prendono interesse a favorire le applicazioni della chimica, possono essere membri del Congresso.

Art. 3. — I membri del Congresso sono: effettivi, donatori e donatori benemeriti.

Membri effettivi sono coloro che mandano le loro adesioni al Segretario generale, prima dell'apertura del Congresso e durante il corso di esso, ed avranno versata la quota di iscrizione fissa di L. 20. [1].

Membri donatori sono le persone o Società che versano una somma di almeno L. 100.

Membri donatori benemeriti sono quelli che versano una somma di almeno L. 1000.

Art. 4. — L'inscrizione a membro del Congresso implica, da parte dell'inscritto, il riconoscimento del presente regolamento.

Tutti gli inscritti riceveranno una tessera personale, la quale darà il diritto di prendere parte a tutte le sedute, alle riunioni ed ai ricevimenti promossi dal Congresso, di votare nelle sezioni e nell'assemblea generale, e di ricevere tutti gli stampati relativi al Congresso, compresi gli atti contenenti le memorie, le comunicazioni ed il resoconto generale. [2].

---

[1] La quota per le Signore dei Congressisti che desiderano partecipare alle riunioni del Congresso è stabilita in L. 15.

[2] Le tessere delle Signore non danno diritto agli stampati, alle pubblicazioni, nè a votare nelle sedute.

Soltanto gli aderenti al Congresso potranno presentare o fare presentare memorie e prendere parte alle discussioni nelle sedute del Congresso.

I delegati delle pubbliche Amministrazioni e dei Governi degli Stati esteri, godranno degli stessi diritti dei membri del Congresso.

Art. 5. — I membri del Congresso sono pregati di farsi inscrivere all'atto dell'adesione nelle Sezioni a cui desiderano partecipare, e di indicare alla Segreteria, durante gli otto giorni prima dell'inaugurazione del Congresso, il loro indirizzo in Roma.

Art. 6. — Il Congresso è diviso nelle seguenti Sezioni e Sottosezioni:

I. Chimica analitica - Apparecchi e strumenti.

II. Chimica inorganica e industrie relative.

III. Metallurgia e miniere - Esplosivi. La Sezione è suddivisa in due Sottosezioni:

A) Metallurgia e miniere.

B) Esplosivi.

IV. Chimica organica e industrie relative. La Sezione è suddivisa in due sottosezioni:

A) Industria dei prodotti organici.

B) Sostanze coloranti e loro applicazioni.

V. Industria e chimica dello zucchero.

VI. Fermentazioni ed amidi. La Sezione è suddivisa in due Sottosezioni:

A) Industria della fecola, dell'amido e derivati.

B) Fermentazioni, con speciale riguardo all'enologia.

VII. Chimica agraria.

VIII. Igiene - Chimica medica farmaceutica - Bromatologia. — La Sezione è suddivisa in tre Sottosezioni.

A) Igiene e chimica medica.

B) Chimica farmaceutica.

C) Bromatologia.

IX. Fotochimica - Fotografia.

X. Elettrochimica - Chimica fisica.

XI. Diritto, economia politica e legislazione, in relazione all'industria chimica.

Art. 7. — Le lingue ammesse nelle discussioni sono: l'italiana, la francese, la tedesca e l'inglese. I processi verbali delle sedute saranno redatti in lingua italiana.

Art. 8. — Coloro che intendono presentare lavori e comunicazioni al Congresso dovranno trasmetterli al Segretario Generale almeno quindici giorni prima dell'apertura del Congresso. I lavori dovranno essere redatti in una delle quattro lingue del Congresso, e per quanto è possibile dovranno essere brevi e succinti.

Art. 9. — Il Congresso comprenderà delle adunanze generali e delle sedute delle singole Sezioni.

Si terranno almeno due adunanze generali, il cui ordine del giorno sarà stabilito dal Comitato ordinatore.

Le Sezioni terranno un numero indeterminato di riunioni e lavoreranno indipendentemente l'una dall'altra.

Art. 10. — La prima seduta generale sarà presieduta dal Presidente effettivo del Comitato organizzatore. In essa si verrà alla costituzione del seggio definitivo, il quale comprenderà:

Un Presidente d'onore - un Presidente effettivo.

I vicepresidenti d'onore - I vicepresidenti effettivi.

Un segretario generale - I segretari aggiunti.

Nell'ultima seduta generale, che si terrà alla chiusura del Congresso, l'assemblea fisserà la data ed il luogo in cui si dovrà tenere il VII Congresso internazionale di chimica applicata.

Art. 11. — Nella prima adunanza delle Sezioni o Sottosezioni presiederà il Presidente nominato dal Comitato ordinatore.

In questa seduta si costituirà il Seggio della Sezione, che comprenderà un Presidente, uno o più Vicepresidenti, un Segretario ed uno e più Segretari aggiunti. I Segretari nominati nella prima adunanza rimarranno in carica per tutta la durata del Congresso.

Alla fine di ogni adunanza i membri presenti eleggeranno il Presidente della seduta successiva mediante votazione.

Il Presidente nominato dal Comitato organizzatore sarà membro del seggio della Sezione per tutte le sedute.

Art. 12. — Le Sezioni potranno modificare il loro ordine del giorno. Le deliberazioni saranno prese a maggioranza di voti; in caso di eguaglianza di questi deciderà il voto del Presidente.

Art. 13. — L'esposizione di una memoria non potrà durare più di venti minuti, e durante la discussione gli oratori non potranno tenere la parola più di cinque minuti, nè potranno prenderla più di due volte sullo stesso argomento senza speciale permesso della Presidenza.

Art. 14. — I processi verbali delle sedute comprenderanno:

A) Un sunto delle comunicazioni fatte, nell'ordine secondo il quale vennero esposte, i nomi degli oratori ed un sunto delle discussioni avvenute.

B) Le decisioni prese in ciascuna seduta.

Art. 15. — Per rendere possibile la sollecita redazione dei processi verbali delle sedute, i membri che hanno preso la parola rimetteranno al Segretario della Sezione, al più tardi mezz'ora dopo chiusa la seduta, un breve sunto degli argomenti da loro trattati. Questo sunto potrà essere scritto in una delle quattro lingue del Congresso.

Il Segretario redigerà allora il processo verbale della seduta e lo trasmetterà, insieme alla lista dei membri presenti, prima delle ore venti al Segretario generale del Congresso.

Art. 16. — Le decisioni di importanza e carettere internazionale deliberate dal Congresso, saranno comunicate ai Governi interessati dal Comitato internazionale dei Congressi di Chimica applicata, costituito a Parigi nel 1900.

Art. 17. — Dopo la chiusura del Congresso sarà redatto un rapporto generale contenente le memorie presentate e le decisioni prese nel Congresso. Questo rapporto sarà inviato franco a tutti i membri del Congresso (vedi art. 4).

Art. 18. — Tutte le questioni non previste dal presente regolamento saranno decise dall'Ufficio di presidenza del Congresso, il quale rimarrà in funzione sino alla conclusione degli affari inerenti al presente Congresso. Prima di sciogliersi esso rimetterà gli affari in corso al Comitato organizzatore del prossimo Congresso.

PROGRAMMA PROVVISORIO.

COMITATO ORDINATORE.

Presidente onorario: Sen. S. Cannizzaro; *Presidente effettivo:* Sen. E. Paternò; *Vicepresidenti:* prof. G. Ciamician, sen. E. De Angeli, comm. I. Florio, onor. E. Maraini, prof. A. Menozzi, prof. A. Piutti, ing. V. Sclopis; *Membri:* prof. U. Alvisi, prof. C. Ampola, prof. M. Ascoli, prof. L. Balbiano, ing. L. Belloc, comm. M. Besso, prof. P. Blaserna, ing. A. Bonna, Cavalieri Enea, prof. A. Celli, prof. L. Danesi, prof. G. Del Torre, dott. G. Fabris, prof. L. Francesconi, onor. L. Fusco, prof. G. Caglio, prof. F. Garelli, ing. F. Gentili, prof. G. Gianoli, prof. I. Giglioli, prof. B. Gosio, prof. D. Lo Monaco, prof. L. Luciani, prof. C. Manuelli, cav. O. Masi, ing. E. Mattirolo, prof. A. Mengarini, cav. G. B. Miliani, prof. A. Pezzalato, prof. R. Pirotta, cav. E. Ponzi, ing. U. Rainati, prof. O. Rebuffat, ing. C. Segré. prof. A. Sella, comm. prof. B. Stringher, prof. G. Strüver, prof. C. Ulpiani.

Segretario: prof. V. Villavecchia; *Tesoriere:* prof. G. Giorgi.

COMITATI DELLE SEZIONI.

SEZIONE I.

Chimica analitica — Apparecchi e strumenti.

Presidente: prof. P. Spica, Padova. - *Segretari:* prof. I. Bellucci, Roma - prof. F. Giolitti, Roma. - *Membri:* prof. G. Ampola, Napoli - dott. G. Biscaro, Milano - ing. V. Calzavara, Venezia - prof. F. Canzoneri, Bari - prof. G. Carrara, Milano - prof. F. Garelli, Napoli -

prof. G. Gianoli, Milano - prof. G. Giorgis, Roma - prof. C. Manuelli, Roma - prof. G. Mazzara, Parma - dott. F. Muraro, Milano - professor G. Spica, Venezia - prof. F. Truffi, Venezia - prof. C. Ulpiani, Roma - prof. L. Vanzetti, Milano - prof. D. Vitali, Bologna.

COMUNICAZIONI:

Relazione generale sui lavori della Commissione internazione d'analisi (Rapport général sur les travaux de la Commission internationale d'analyse).
Relatore: prof. G. Lunge, Zurigo.
Determinazione della morfina nell'oppio, dott. G. Biscaro.
Controllo dei reattivi puri per analisi, dott. G. Biscaro e F. Muraro.
Dosamento del tannino nei vini, prof. G. Bertoni.
Ossidazione mediante elettrolisi per determinazioni analitiche, dottor O. Gasparini.
Sui caratteri chimici, fisici e commerciali delle sete pure allo stato greggio, molinato e tinto, prof. G. Gianoli.
Analisi tecnica delle pozzolane, prof. G. Giorgis e dott. G. Gallo.
Sui processi analitici recenti per la valutazione dei persolfati, dottor R. Paietta.
Sui prodotti chimici puri per reagenti, prof. L. Vanzetti.
Metodo fisiologico di prova del sangue umano, prof. D. Vitali.
Saggio industriale del carborundum amorfo (Essai industriel du carborundum amorphe), prof. G. Chesneau.
Separazione del ferro dagli altri metalli e dai metalloidi (Séparation du fer d'avec les autres métaux et d'avec les métalloïdes), M. le Cap. Nicolardot.
Separazione del cromo, dell'alluminio e del ferro (Séparation du chrome, l'alumine et du fer). M. le Cap. Nicolardot.
Sulla determinazione quantitativa del Citral, dott. G. Romeo.
I contatori all'alcool (Les compteurs à alcool), Mr. Bedout.

SEZIONE II.

Chimica inorganica e industrie relative.

Presidente: prof. L. Gabba, Milano. - *Vicepresidenti:* prof. E. Molinari, Milano. - *Segretari:* dott. A. Bolis, Milano - dott. A. Menin, Milano. - *Membri:* Conte F. Barbavara di Gravellona, Torino - ing. P. A. Barbè, Ferrara - dott. cav. A. Biffi, Milano - dott. cav. E. Candiani, Milano - cav. P. Curletti, Milano - dott. P. De Stefani - prof. V. Fino, Torino - prof. G. Giorgis, Roma - prof. G. Maderna, Milano - prof. O. Rebuffat, Napoli - comm. A. Richard, Milano - prof. cav. E. Rotondi, Torino.

COMUNICAZIONI:

Sull'industria dei concimi e del solfato di rame in Italia, prof. Menozzi e Gianoli.
L'industria dell'acido borico in Italia, prof. R. Nasini.
L'industria delle ceramiche e porcellane, comm. A. Richard.
L'industria dei cementi in Italia, C. Zamboni.
Ricerche sopra questioni riguardanti il processo delle camere di piombo (Untersuchungen über Fragen welche der Bleikammerprozess betreffen), prof. G. Lunge, Zurigo.

SEZIONE III.

Metallurgia e Miniere — Esplosivi.

SOTTOSEZIONE A).

Metallurgia e miniere.

Presidente: E. Mattirolo, ingegnere capo nel R. Corpo delle Miniere, Roma. - *Vicepresidente:* ing. E. Ferraris, direttore della " Società delle Miniere di Monteponi ", Iglesias (Sardegna). - *Segretari:* dott. G. Gallo, assistente alla Cattedra di Chimica applicata nella R. Scuola di Appl. per gli ingegneri, Roma - dott. V. Ponzani, assistente alla Cattedra di Chimica applicata nella R. Scuola di Applicazione per gli ingegneri, Torino - ing. R. Schanzer, Società " Elba ", Genova. - *Membri:* ing. G. Aichino, del R. Corpo delle Miniere, Roma - ing. S. Bertolio, prof. di arte mineraria e di metallurgia nel R. Istituto tecnico superiore di Milano - ing. R. Bettini, direttore generale della " Società Alti Forni, Fonderie e Acciaierie di Terni ", Roma - ing. A. Bonacossa, prof. di arte mineraria e metallurgia nel R. Museo industriale di Torino - ing. G. Cappa, direttore della Società " Vieille Montagne ", Cagliari - ing. C. Fera, direttore generale della " Società Siderurgica di Savona ", Savona - ing. G. Giorgis, prof. di Chimica applicata nella R. Scuola di applicazione per gli ingegneri in Roma - ing. A. Hennin, direttore generale della " Società Elba ", Portoferraio (Isola d'Elba) - dott. A. Lotti, direttore delle fonderie della " Société des Mines des Bormettes " Bormettes (Var-Francia) - ing. P. Marengo, direttore generale della " Società Miniere di Montecatini ", Boccheggiano (Grosseto) - dott. C. Montemartini, prof. di Chimica applicata nella R. Scuola di applicazione per gli ingegneri in Torino - ing. V. Novarese, del R. Corpo delle Miniere, Roma - ing. L. Orlando, Presidente della " Società metallurgica di Livorno ", Livorno - ing. A. Spadoni, direttore tecnico della " Società Alti Forni, Fonderie e Ac-

ciaierie di Terni „, Terni - ing. G. Spezia, prof. di Mineralogia nella R. Università di Torino - ing. V. Spirek, direttore generale delle “ Miniere del Siele „ Santa Fiora (Grosseto) - ing. C. Vanzetti, industriale, Milano - dott. L. Zambelli, chimico principale della R. Marina, Terni.

COMUNICAZIONI:

Sull'applicazione dell'aria sopraossigenata nelle soffierie degli altiforni, ing. A. Bonacossa.

Elettrometallurgia dello zinco, ing. E. Ferraris.

Applicazione dell'ossidazione rapida alla torrefazione dei minerali di piombo ed alla fusione semipiritica dei minerali di rame, dott. A. Lotti.

Recenti progressi della separazione elettromagnetica e relazione fra le proprietà magnetiche e la composizione chimica dei minerali, dott. A. Lotti.

I progressi della siderurgia in Italia, particolarmente per ciò che riguarda l'altoforno, dott. U. Monsacchi.

Trattamento in autoclave di vari minerali (Traitement en autoclave de divers minerais), ing. L. Rivière.

Lo stato attuale e l'avvenire della metallurgia termoelettrica in particolare, maggiore E. Stassano.

Sulla metallurgia del mercurio, ing. V. Spirek.

Sulla fabbricazione dell'acciaio al forno elettrico, ing. R. Schanzer.

SOTTOSEZIONE *B*).

Esplosivi.

Presidente: ing. comm. G. Vitali, colonnello d'Artiglieria. - *Segretario:* dott. E. De Righi, chimico principale al R. Polverificio di Fontana Liri. *Membri:* cav. dott. M. Abelli, direttore tecnico del Dinamitificio di Avigliana - dott. U. Alvisi, prof. di Chimica al R. Istituto tecnico di Caltanissetta - dott. A. Angeli, prof. di chimica farmaceutica nella R. Scuola Superiore di Firenze - dott. T. Benelli, capo-tecnico chimico nel R. Polverificio sul Liri. - dott. E. De Righi, capo-tecnico chimico nel R. Polverificio sul Liri - cav. G. Fiorina, capo-tecnico chimico nell'Officina Costruzioni d'Artiglieria, Torino - L. Monni, capitano d'Artiglieria, R. Polverificio sul Liri - cav. G. Pisanello, chimico della R. Marina, Spezia - dott. V. Recchi, chimico della R. Marina, Spezia - cav. S Singer, amministratore delegato della Società Dynamite Central, Parigi - dott. G. Spica, chimico della R. Marina, Venezia.

COMUNICAZIONI:

Le polveri da guerra moderne e le corrosioni nelle bocche da fuoco, dott. V. Recchi.

SEZIONE IV.

Chimica organica e industrie relative.

SOTTOSEZIONE *A*).

Industria dei prodotti organici.

Presidente: prof. G. Ciamician, Bologna. - *Segretari:* prof. A. Pera toner, Palermo - prof. G. Plancher, Bologna - prof. G. Bruni, Milano. - *Membri:* prof. A. Angeli, Firenze - ing. P. A. Barbè, Ponte'agoscuro (Ferrara) - dott. G. Biscaro, Milano - dott. A. Bolis, Milano - dott. E. Candiani, Milano - prof. G. Errera, Messina - prof. M. Filetti, Torino - prof. G. Grassi Cristaldi, Catania - prof. P. Gucci, Siena - prof. G. Mazzara, Parma - prof. G. Oddo, Pavia - prof. A. Oglialoro Todaro, Napoli. - prof. G. Pellizzari, Genova - prof. U. Schiff, Firenze - dott. C. Serono, Torino.

COMUNICAZIONI:

Sullo stato attuale della questione dei doppi legami (Ueber den gegenwärtigen Stand der Frage nach der Natur der Doppelbindung), prof. Dr. Johannes Thiele, Trassburg.

Sull'industria delle materie grasse in Italia, prof. G. Gianoli, Milano.

Sulla costituzione e sui prodotti di scissione del caucciù (Ueber den Abbau und die Konstitution des Kautschuks), prof. Dr. Charl Harrifs, Kiel.

Sull'utilizzazione dell'azoto atmosferico per mezzo del calcio e del bario, dott. A. Piccini, Pont St. Martin (Aosta).

Sui prodotti primi per l'industria delle materie coloranti azoiche (Vorproducte für beizenfärbende Azofarbstoffe), prof. Dr. Emil Noelting, Mülhausen.

Sulla seta artificiale, prof. E. Molinari, Milano.

Sulle relazioni fra i caratteri dei petroli dei giacimenti antichi e quelli dei giacimenti più recenti (Comparation of the characters of petroleums of recent development with that of the older sources of supply), Dr. Clifford Richardson, New-York.

Sui petroli italiani, ing. V. Amoretti, Milano.

Sulle sintesi dei derivati dell'acido barbiturico e della purina (Ueber die Synthesen der Barbitursäure-und Purinderivaten), professor Dr. Wilhelm Traube, Berlin.

Sull'industria della carta in Italia, dott. C. Levi, Milano.

Sull'utilizzazione del rame come catalizzatore nelle sintesi organiche (Sur l'emploi du cuivre comme catalysateur dans les synthèses organiques), prof. Dr. Fritz Ulmann, Charlottenburg.

Studi teorici e pratici sulla distillazione secca del legno delle conifere (Ueber theoretische und praktische Studien bei der trockenen Destillation von Nadelhölzern), prof. Dr. Peter Klason, Stockholm.
Sul peso specifico come costante di riconoscimento pei composti organici (Ueber das spezifische Gewicht als Erkennungs-Konstante organischer Verbindungen), prof. De. Ossian Aschan, Helsingfors.
Sulla preparazione artificiale della canfora (Ueber die künstliche Darstellung des Camphers), Dr. Albert Hesse, Berlin.
Analisi commerciale dei tuorli d'uova e dei dégras (Analyse commerciale des jaunes d'oeufs et des dégras), M. Ferdinand Jean, Paris.
Analisi metodica degli olii (Analyse méthodique des huiles), M. Halphen, Paris.
Isolamento del citoplasma dal seme di ricino. Proprietà lipolitiche. Applicazioni, (Isolement du cytoplasma de la graine de ricin. Propriétés lipolytiques. Applications), Dr. Maurice Nicloux, Paris.
Trattamento delle liscivie glicerinose della saponeria. (Traitement des lessives glycérineuses de savonnerie), ing. L. Riviere, Paris.

Sottosezione *B*).

Sostanze coloranti e loro applicazioni.

Presidente: prof. G. Körner, Milano. - *Segretario:* dott. A. Contardi, Milano. - *Membri:* prof. T. Buzzi, Prato - dott. L. Caberti, Solbiate Olona - dott. R. Lepetit, Garessio - prof. E. Molinari, Milano - E. Mottana, Milano - prof. G. Rota, Sondrio, dott. G. Tagliani, Milano.

COMUNICAZIONI:

Sullo stato dell'industria tintoria in Italia, dott. L. Caberti e G. Tagliani.

SEZIONE V.

Industria e chimico dello zucchero.

Presidente: prof. V. Villavecchia, Roma. - *Vicepresidenti:* Ingegnere P. A. Barbè, consigliere delegato e direttore degli Zuccherifici Gulinelli, Ferrara - dott. F. Garelli, Professore di chimica industriale presso la R. Scuola d'applicazione per gl'Ingegneri, Napoli. - *Segretari:* dottor G. Silvestri, Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, Roma - dottor G. Testoni, capo del Laboratorio chimico comp. delle Gabelle, Bologna. *Membri:* dott A. Anfossi, direttore dello Zuccherificio, Parma - ing. E. Barbè, vicedirettore tecnico dello Zuccherificio Gulinelli, Ferrara - dott. A. Bianchi, capo del Laboratorio chimico comp. delle Gabelle, Milano - ing. C. Borgnino, direttore tecnico dello Zuccherificio, Massa-

lombarda (Ravenna) - ing. P. Carstanjen, direttore tecnico della raffineria Lebaudy, Ancona - ing. A. Clementi, via due Macelli 31, Roma - ing. R. Debarbieri, consulente tecnico dello Zuccherificio " Eridania ", via Caffaro 3, Genova - ing. Franz Drbohlav, ispettore degli Zuccherifici della Società Generale per lo Zucchero indigeno, Rieti - dottore M. Galloni, aggiunto tecnico dello Zuccherificio, Cesena - dott. G. Garbarini, capo fabbrica dello Zuccherificio Gulinelli, Pontelagoscuro. - dott. C. Goerck, direttore dello Zuccherificio, Bologna - prof. G. Plancher, direttore del Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università, Bologna - ing. C. Pollitzer, direttore dello Zuccherificio Valsacco, Napoli - ing. R. Rossini, direttore dello Zuccherificio " Eridania ", Forlì - ing. V. Sanguinetti, direttore tecnico della Raffineria di Zucchero, Senigallia - ing. F. Schiaffino, via del Tritone 36, Roma - dottor G. Wanlin, direttore dello Zuccherificio, Foligno.

COMUNICAZIONI:

Sullo sviluppo dell'Industria saccarifera in Italia, on. E. Maraini.

Determinazione del valore del seme di barbabietola (Die Wertbestimmung des Rübensamens), prof. F. Strohmer, Vienna.

Sull'azione del saccarato di bario in rapporto ai sughi defecati e ai melassi, ing. F. Drbohlav e dott. M. Galloni, Cesena.

Lo zucchero in magazzino, dott. A. Bozzani, Pontelagoscuro.

Sui recenti progressi nell'estrazione del sugo di barbabietole (Ueber die neuesten Fortschritte in der Saftgewinnung aus Rüben), Dr. Hermann Claassen, Dormagen.

Sugli enzimi della barbabietola da zucchero (Ueber die Enzyme der Zuckerrübe), Dr. Jules Stoklasa, Prag.

Dosamento dello zucchero nelle barbabietole (Dosage du sucre dans la betterave), M. Henri Pellet, Paris.

Le perdite nella fabbricazione dello zucchero (Des pertes en sucrerie), M. Henri Pellet, Paris.

La composizione minerale e azotata della barbabietola durante la sua vegetazione (La composition minérale et azotée de la betterave pendant sa vegetation), MM. L. Vuaslart e H. Pellet, Paris.

Unificazione delle scale saccarimetriche (Unification des échelles saccharimétriques) M. François Dupont, Paris.

Sulla quantità di zucchero prodotto da un ettaro di barbabietole (Sur la quantité de sucre produit par un hectare de betteraves), M. François Dupont, Paris.

Fabbricazione dello zucchero di latte mediante l'elettrolisi (Fabrication du sucre de lait par l'électrolyse), M. François Dupont, Paris.

La concimazione minerale della barbabietola da zucchero (La fumure minérale de la betterave à sucre), M. Vivier, Melun.

Sulla velocità di assorbimento delle sostanze nutritive e sul consumo di tali sostanze dalla barbabietola nel secondo anno di vegetazione

(Ueber die Geschwindigkeit der Nährstoffaufnahme und über den Nährstoffverbrauch der Rübe im II Wachstumsjahre), prof. K. Andrlik, Prag.

L'effetto dell'ambiente sulla composizione delle piante saccarifere (The effect of environment upon the composition of sugar-producing plants), prof. Dr. H. W. Wiley, Washington.

La lotta fra lo zucchero di canna e quello di barbabietola (The fight between cane-and beet sugar), Dr. Sigmunt Stein, Liverpool.

Delle perdite apparenti e reali nella fabbricazione e raffinazione dello zucchero, ing. C. Pollitzer, Napoli.

La ricchezza zuccherina delle bietole in rapporto alla concimazione e alla natura del terreno, dott. Bice Neppi, Ferrara.

I pentosani nelle barbabietole da zucchero, dott. F. Lanzoni, Ferrara.

Sul rapporto tra peso di polpa e volume di liquido nella determinazione del saccarosio nelle bietole, dott E. Viviani e D. Galeati, Ferrara.

Intorno all'analisi botanica dei semi di barbabietola da zucchero, dott. C. Manicardi, Ferrara.

Sull'impiego dell'anidride solforosa e degl'idrosolfiti nella fabbricazione dello zucchero di barbabietola, dott. G. Garbarini, Ferrara.

Sull'utilizzazione delle vinacce in distilleria di melasso, dott. G. Garbarini, Ferrara.

I sali potassici nei prodotti secondari della fabbricazione dello zucchero di barbabietola, dott. G. De Plato, Cesena.

Intorno alla saturazione (Einiges über die Saturation), ing. Edmund Bäck, Libau (Böhmen).

Sulla composizione delle ceneri degli zuccheri greggi italiani, dott. G. Testoni, Bologna.

Sulla depurazione delle acque di rifiuto degli zuccherifici, dott. A. Anfossi e L. Rossi, Parma.

Alcune speciali disposizioni nel trattamento degli zuccheri greggi di secondo prodotto allo scopo di ottenere greggi di seconda classe e melasso, dott. A. Anfossi e L. Rossi, Parma.

Metodo rapido per la determinazione dell'acqua nelle masse cotte e melassi, dott. L. Rossi, Parma.

Sui rendimenti in raffineria (Uber Raffinerie-Ausbeuten), ing. Adolf Gröger, Prerau (Mähren).

Il controllo chimico nel zuccherificio (Le contrôle chimique en fabrique). M. E. Saillard, Paris.

Sull'impiego dei vari indicatori per il riconoscimento e la determinazione dell'alcalinità degli zuccheri greggi, prof. F. Garelli e dott. B. Neppi, Ferrara.

Il soprariscaldamento dei succhi e la solfitazione (La surchauffe des jus et la sulfitation), ing. A. Aulard, Amongies (Belgio).

La cottura e l'esaurimento metodico dei prodotti nei zuccherifici (La cuisson et le désucrage méthodique des produits de sucrerie), ing. A. Aulard, Amongies (Belgio).

La selezione chimica della Canna da zucchero (The chemical selection of the cane), Dr. Kobus, Pekalongan (Giava).

Sul rapporto tra la ricchezza delle barbabietole e la purezza dei succhi di diffusione e delle masse cotte (Les relations entre la richesse des betteraves et la pureté des jus de diffusion et des masses cuites), ing. F. Sachs, Bruxelles.

Studi comparativi sopra l'analisi dei prodotti zuccherati, prof. V. Villavecchia e dott. G. Rossi, Roma.

SEZIONE VI.

SOTTOSEZIONE *A*).

Industrie della fecola, dell'amido e derivati.

Presidente: prof. I. Giglioli, Pisa. - *Segretario:* dott. A. Parrozzani, Roma. - *Membri:* prof. G. Bellucci, Perugia - prof. A. Berlese, Firenze - prof. A. Bornträger, Palermo - prof. D. Cavazza, Bologna - prof. S. Cettolini, Cagliari - cav. P. De Negri, Genova - prof. F. Duprè, Pesaro - prof. Graper, Padova - prof. A. Menozzi, Milano - prof. O. Munerati, Rovigo - ing. cav. R. Nuvoli, Torino - prof. G. Paris, Avellino - prof. A. Pasqualini, Forlì - prof. conte N. Passerini - prof. N. Pellegrini, Sassari - prof. G. Repanai, Voghera - dott. F. Roncali, Avellino - dott. U. Rossi Ferrigni, Pisa - prof. D. Sbrozzi, Padova - dott. F. Sesti, Palermo - prof. M. Soave, Torino - dott. N. Strampelli, Rieti - prof. A. Succi. Reggio Emilia - cav. dott. O. Tobler, Pisa - dott. F. Todaro, Modena - prof. C. Ulpiani, Roma.

COMUNICAZIONI:

I cereali in Sardegna, prof. N. Pellegrini.

Un nuovo metodo per determinare il valore panificativo delle farine, dott. F. Tusini.

SOTTOSEZIONE *B*).

Fermentazioni, con speciale riguardo all'enologia.

Presidente: ing. M. Zecchini, direttore della R. Stazione agraria di Torino. - *Vicepresidenti:* dott. F. Martinotti, direttore della R. Stazione enologica di Asti - conte prof. N. Passerini, direttore della Regia Scuola agraria di Scandicci. - *Segretario:* prof. L. Sostegni, direttore della R. Scuola di Viticoltura ed Enologia di Alba. - *Segretari aggiunti:* dott. G. Paris, Professore nella R. Scuola di Viticoltura ed Enologia di Avellino - prof. V. Peglion, Direttore della Cattedra Ambulante di Agricoltura di Ferrara. - *Membri:* C. Abrile, comproprietario

e direttore della birreria Michel, Alessandria - prof. M. Carlucci, direttore della R. Scuola di Viticoltura ed Enologia di Avellino - professor F. Carpentieri, direttore della Cattedra ambulante di Viticoltura ed Enologia di Piazza Armerina - prof. G. B. Cerletti, agenzia Enologica Italiana, Milano - prof. S. Cettolini, direttore della R. Scuola di Viticoltura ed Enologia di Cagliari - cav. E. Cora, Ditta fratelli Cora, Costiglione Ferrovia - prof. G. De Astis, direttore della R. Cantina sperimentale di Barletta - conte G. Di Mirafiori, Fontanafredda (Alba) - prof. C. Forti, direttore della Cattedra ambulante di agricoltura di Como - C. Gancia, Ditta Fratelli Gancia, Canelli - prof. M. Giunti, direttore della Scuola di Viticoltura ed Enologia di Conegliano - professor G. Lo Priore, professore di Patologia vegetale alla R. Scuola di Viticoltura ed Enologia di Catania - prof. A. Marescalchi, redattore capo del Giornale Vinicolo Italiano - A. Marone, proprietario della Ditta F. Cinzano, Torino - C. Montaneri, direttore della R. Cantina sperimentale di Noto - dott. E. Ottavi, Deputato al Parlamento, direttore del Giornale Vinicolo Italiano - prof. N. Ricciardelli, direttore della R. Cantina sperimentale di Riposto - ing. C. Rossi, ditta Martini e Rossi, Torino - cav. A. Strucchi, ditta fratelli Gancia, Canelli.

COMUNICAZIONI :

Osservazioni e proposte per meglio disciplinare l'uso degli ebullioscopi, prof. G. De Astis e ing. M. Zecchini.

Ricerche sull'eterificazione dei vini, dott. E. Peano.

Sulla quantità di fosforo in combinazione organica contenuto nei vini piemontesi, dott. C. Mensio.

Contributo all'uso del polarimetro nell'analisi e giudizio dei vini, ingegnere M. Zecchini.

Illuminazione domestica ad alcool. (Eclairage domestique à l'alcool), Dr. E. Silz, Parigi.

Studio comparativo sui principali metodi per determinare con l'analisi la quantità dei diversi componenti secondari dei liquidi spiritosi (A comparative study of the chief methods for estimating the quantity of the various by-products of spirituous liquors with analyses, prof. C. H. Bedford, India.

Cenno descrittivo sui metodi indigeni di fabbricazione degli spiriti commestibili in India, ed analisi degli spiriti prodotti (A Descriptive account of the native methodos of manufacturing potable spirit in India, with analyses of the resulting sprits, professore C. H. Bedford, India.

Confronto fra i metodi di fabbricazione degli spiriti usati dagli indigeni nell'India ed i metodi Europei in uso nell'India stessa, con analisi comparative (A comparison of the spirit manufacturing processes used by natives of India, with those European methodes in use in India with comparative analyses), prof. C. H. Bedford, India.

L'uso dei fiori di Mahwua (Bassia latifolia) nella distillazione (The use of the Mahwua flowers in distillation). D. C. Mitchell, India.

Trattamento per via umida dei sottoprodotti di distilleria (Traitement par voie humide des sous-produits de distillerie), ing. L. Rivière, Parigi.

Sul dosamento della glicerina nei vini (Sur le dosage de la glycérine dans les vins), M. Ch. Billon, Beaune.

Studio comparativo dei metodi di determinazione dell'acido solforoso nei vini (Etude comparative des procédés de dosage de l'acide sulfureux dans les vins), M. L. Mathieu, Beaune.

Sul rapporto fra l'alcool e la glicerina nei vini (Sur le rapport alcool-glicérine dans les vins), M. L. Mathieu, Beaune.

Studio sulla pastorizzazione dei vini vecchi e nuovi (Etude sur la pasteurisation des vins vieux et des vins nouveaux), M. Mestre, Bordeaux.

Ricerche sull'azione dei raggi Röntgen sui fermenti alcoolici, prof. L. Sostegni e dott. Prandi.

Esperienze sull'applicazione di moderate dosi di anidride solforosa al mosto nella vinificazione con fermenti selezionati, prof. N. Passerini.

Azione dell'acido solforoso nell'impedire le fermentazioni bacteriche del vino, prof. G. Paris.

Sulla determinazione e significato dell'anidride solforosa nella Birra, prof. G. Plancher.

SEZIONE VII.

Chimica agraria.

Presidente: prof. A. Menozzi, direttore del Laboratorio di Chimica agraria e della Stazione Agraria Sperimentale della Scuola Superiore di Agricoltura, Milano. - *Vicepresidente:* prof. C. Besana, direttore della Stazione di Caseificio, Lodi. - *Segretario:* ing. G. Appiani, assistente di Chimica agraria nella Scuola Superiore di Agricoltura, Milano. - *Membri:* dott. G. Ampola, professore di chimica agraria nella Scuola Superiore di Agricoltura, Portici - dott. G. Bellucci, professore di chimica e direttore del Laboratorio di chimica agraria dell'Università, Perugia - prof. A. Bornträger, direttore della Stazione agraria di Palermo - prof. G. Cugini, direttore della Stazione agraria di Modena - prof. G. De Astis direttore della Cantina sperimentale di Barletta - prof. F. Dupré, direttore del Laboratorio di chimica agraria, Pesaro – dott. G. Fascetti, professore alla Scuola di Caseificio di Reggio Emilia - prof. A. Funaro, direttore del Laboratorio chimico municipale di Livorno - prof. I. Giglioli, direttore del Laboratorio di chimica agraria dell'Università, Pisa - prof. M. Giunti, direttore della Scuola di viticoltura ed enologia, Conegliano - prof S. Grimaldi, direttore del Laboratorio di chimica agraria dell'Università, Siena - prof. F. Martinotti, direttore della Stazione enologica di Asti - prof. G. Nallino,

direttore della stazione agraria di Udine - prof. A. Pasqualini, direttore della Stazione agraria di Forlì - dott. G. Paris, professore nella Scuola di viticoltura ed enologia di Avellino - prof. N. Passerini, Direttore della Scuola agraria di Scandicci - dott. G. Plancher, professore di chimica agraria nell'Università di Bologna - dott. G. Sani, professore di chimica agraria nell'Istituto agrario Superiore, Perugia - dott. G. Sartori, professore di chimica applicata nella Scuola pratica di Brescia - prof. L. Sostegni, direttore della Scuola di viticoltura ed enologia di Alba - dott. C. Ulpiani, professore di chimica agraria nell'Università, Roma - dott. V. Zanotti, direttore della fabbrica di concimi chimici, Treviglio - ing. M. Zecchini, direttore della Stazione agraria di Torino.

COMUNICAZIONI.

Ricerche nel gruppo delle colesterine, prof. A. Menozzi, Milano.

Ricerche sulla calciocianamide, dott. A. Pozzoli, Milano.

Sulla determinazione del grado di finezza degli zolfi, dott. V. Siemoni, Milano.

Descrizione dei Laboratori di ricerche chimico-agrarie del governo indiano attualmente in costruzione a Pusa (India). (A description of the Indian Government's agricultura chemical research laboratories now under construction at Pusa), Dr. Leather, Bombay.

Analisi delle acque effluenti dai serbatoi infetti per la fognatura in India (Analyses of effluents of septic tanks for sewage disposal in India), Dr. Leather, Bombay.

Sui processi chimici che avvengono nell'assimilazione dell'azoto elementare per opera degli Azotobacteri e dei Radiobacteri (Ueber die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementares Stick-stoffes durch Azotobakter und Radiobakter), Dr. J. Stoklasa, Praga.

Sulla dialisi dei terreni (Sur la dialyse des sols), dott. Ch. V. Garola, Chartres.

Fabbricazione dei pannelli zuccherati di residui d'oleificio per l'alimentazione degli animali (Fabrication des torteaux sucrés d'huilerie pour l'alimentation des animaux), ing. L. Rivière, Paris.

Sulla canfora italiana, prof. L. Giglioli, Pisa.

Sull'analisi delle terre dal lato agronomico, dott. G. Fascetti, Reggio Emilia.

Sulla caseasi nella maturanza dei formaggi, dott. G. Fascetti, Reggio Emilia.

Intorno all'azione di alcuni concimi sulla calciocianamide, dott. G. Fascetti, Reggio Emilia.

Sull'olio di vinaccioli, prof. G. Paris, Avellino.

Le modificazioni che le sostanze tanniche ed i sali e gli acidi organici subiscono durante l'invecchiamento dei vini, prof. G. Paris, Avellino.

Sui lecitani nel vino, G. Plancher e A. Manaresi.
Sulla formazione e sull'ufficio dei pentosani nelle piante, G. Plancher e G. A. Calabresi.
Importanza degli anaerobi nell'economia della natura riguardo all'industria casearia, A. Borella, Lodi.
Ricerche e applicazioni batteriologiche relative alla fabbricazione del formaggio, prof. G. Gorini, Milano.
Sul gruppo fisiologico dei batteri acido-presamigeni, prof. G. Gorini, Milano.
Sull'utilizzazione dell'azoto delle vinacce di distilleria (Sur l'utilisation de l'azote des vinasses de distillerie), prof. J. Effront, Bruxelles.
Sull'impiego delle resine nella fermentazione (Sur l'emploi des résines en fermentation), prof. J. Effront, Bruxelles.
Sopra un nuovo sistema di fermentazione, detto sistema graduale (Sur un nouveau systeme de fermentazion, dit système graduel), professor J. Effront, Bruxelles.
Lo stato attuale e l'importanza delle ricerche batteriologiche del suolo (Der derzeitige Stand un die Bedeutung der bacteriellen Bodenuntersuchung), prof. Remy, Bonn.
Il " Bacillus Comesii Rossi „ e le sue proprietà, prof. G. Rossi, Portici.
Conservazione dei foraggi con fosfati acidi e con sale di cucina, professor G. Sani, Perugia.
Intorno all'invecchiamento dei vini, prof. G. Sani, Perugia.
Sul processo di maturazione del formaggio Emmenthal (Ueber den Reifungsprozess des Emmenthaler Käses), prof. E. Winterstein, Zurigo.
Sulla lecitina preparata dai cereali (Ueber das aus Cerealien darstellbare Lecitin), prof. E. Winterstein.

SEZIONE VIII.

Igiene, Chimica medica e farmaceutica — Bromatologia.

SOTTOSEZIONE *A*.

Igiene e chimica medica.

Presidente: Prof. I. Guareschi, Torino. - *Segretari:* Dott. A. Ascoli Milano - dott. C. Piccinini, Torino - dott. M. Soave, Torino. - *Membri:* prof. dott. M. Albanese, Pavia - prof. dott. F. Bottazzi, Napoli - prof. dott. G. Caglio, Roma - prof. dott. G. Galeotti, Napoli - professor dott. P. Giacosa, Torino - prof. dott. B. Gosio, Roma - prof. dottor D. Lomonaco, Roma - prof. dott. P. Malerba, Napoli - prof. dottor L. Sabbatini, Parma, - prof. dott. C. Ulpiani, Roma.

COMUNICAZIONI:

La natura chimica e la tossicità comparata dei prodotti secondari degli spiriti usati come bevanda, fabbricati in India e di quelli importati in India dall'Europa (The chemistry and comparative toxicity of the by-products: *a*) of potable spirits made in India; *b*) of spirits imported into India from Europe), prof. C. H. Bedford.
Coagulazione al calore dei liquidi alluminosi, prof. L. Sabbatini.
Sul valore alimentare dell'inulina nella dieta dei glicosurici, prof. C. Ulpiani.
Sulla costituzione fisica del cervello, prof. P. Albertoni.
Sullo scambio gasoso nei processi digestivi, prof. P. Albertoni.
Apparecchio per lo scambio respiratorio nell'uomo, prof. P. Albertoni.
Determinazione dello zucchero nei liquidi e nei tessuti animali, professor P. Albertoni.
Determinazione dell'ammoniaca nei liquidi animali, prof. L. Beccari.
Sui composti del fegato che contengono ferro, prof. L. Beccari.
Sulla determinazione dell'alcalinità del sangue, prof. P. Albertoni e L. Beccari.
Rivelatori biochimici degli inquinamenti microbici, prof. B. Gosio.
Sullo stato presente delle nostre cognizioni dei grassi, dal punto di vista chimico-fisiologico (Ueber den gegenwärtigen Stand unserer Kenntniss der Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte), Dr. A. Jolles.
Sopra un metodo per la determinazione quantitativa dei pentosi nell'urina e nelle feci (Ueber eine Methode zur quantitative Bestimmung der Pentose in Harn und Faeces), Dr. A. Jolles.
Sul ricambio del fosforo nell'encefalo, prof. P. Malerba.
Sull'albumina di Bence Jones, prof. P. Malerba.
Sulla trasformazione dell'albumina macerata in grano, prof. D. Lo Monaco.
Sulla tossicità degli ascaridi, prof. D. Lo Monaco.
Sui principii attivi dell'Ustilago Maydis, dott. E. Buffa.
L'azione del fluoruro d'argento sui fermenti del vino, dott. E. Buffa.
L'azione fisiologica del fluoruro d'argento sui pesci, L. Pigorini.
Indici analitici e rapporti urinari (Indices analytiques et rapports urinaires), Dr. Meillère.
Sull'inosuria (Sur l'inosurie), Dr. Meillère.
Sulla assoluta necessità dell'unificazione dei procedimenti di dosaggio nelle analisi d'urine (Sur la nécessité absolue de l'unification des procédés de dosages dans les analyses d'urines), A. Vicario.
Sulla ricerca a scopo forense di nuovi medicamenti (Ueber den forensischen Nachweis neürerer Arzneimittel), Dr. T. Panzer.
I caratteri chimici ed il valore alimentare delle sostanze azotate contenute nei foraggi (Les caractères chimiques et la valeur alimentaire des substances azotées contenues dans les matières fouragères).
Relazioni fra colloidi ed elettroliti, prof. G. Galeotti.

SOTTOSEZIONE *B*).

Chimica farmaceutica.

Presidente: Dott. L. Balbiano, professore nella R. Università di Roma. - *Segretari:* H. Durst, diplomato in farmacia, Roma - dottor R. Ruggeri, chimico nei laboratori delle Gabelle, Roma - A. Wall, diplomato in farmacia, Roma. - *Membri:* L. Amici, presidente del Collegio Chimico-farmaceutico di Roma - dott. A. Angeli, professore nella R. Università di Palermo - dott. G. Biscaro, direttore dello Stabilimento Chimico-farmaceutico Carlo Erba, Milano - A. Bompiani, capo farmacista all'Ospedale militare, Roma - dott. P. Gammarelli, direttore della farmacia del Policlinico, Roma - dott. F. Marino Zucco, professore nella R. Università di Genova - dott. G. Minunni, professore nella R. Università di Sassari - dott. L. Pesci, professore nella R. Università di Parma - E. Ponzi, ispettore chimico farmacista al Ministero della Guerra - dott. D. Vitali, prof. nella R. Università di Bologna.

COMUNICAZIONI.

Sul saggio Kerner della chinina, dott. P. Biginelli, Roma.

Il principio venefico della varietà amara di Luffa aegyptiaca, Mill. (The toxic principale in the bitter variety of Luffa aegyptiaca), Dr. C. L. Bose, F. C. S.

Sull'indice mercurico degli alcaloidi (Sur l'indice mercurique des alcaloïdes), prof. G. Denigès.

Sulla distruzione delle materie organiche nelle analisi tossicologiche, dott. O. Gasparini, Roma.

Sopra l'analisi dei grassi (Sur l'analyse des corps gras), M. G. Halphen, Paris.

La localizzazione dell'arsenico negli organi nei casi di avvelenamento (La localisation de l'arsenic dans organes dans les cas d'empoisonnement), prof. dott. Stefano Minovici, Bucarest.

Contributo allo studio delle sostanze albuminoidi dell'urina e del siero del sangue (Contribution à l'étude des matières albuminoïdes de l'urine et du sérum du sang), Dr. G. Patein, Paris.

Nuova sostanza fondamentale per l'alcalimetria e per la iodometria (Eine neue Ursubstanz für Alcalimetrie un Jodometrie), professor Dr. E. Riegler, Jassy.

Uso della refrattometria nella farmacia (Die Refraktometrie im Dienste der Pharmazie), prof. Dr. E. Riegler, Jassy.

Sui sali alcaloidici dell'acido acetilsaliciclico (Aspirina), dott. L. Sansi.

Sulla questione delle sostanze tanniche (Zur Gerbstoff-frage), professor Dr. H. Thoms.

Uso degli enzimi nelle ricerche di Laboratorio ed in modo speciale nell'analisi immediata (De l'emploi des enzymes dans les recherches de laboratoire es en particulier dans l'analyse immediate), professor Em. Bourquelot.

SOTTOSEZIONE C).

Bromatologia.

Presidente: Prof. A. Piutti di Chimica farmaceutica nella R. Università, Napoli. - *Vicepresidente:* Dott. G. Ferraris, Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, Roma. - *Segretari:* Dott. E. Abati, Istituto chimico farmaceutico nella R. Università di Napoli - prof. E. Carducci Napoli - prof. E. Rimini, Laboratorio chimico della Sanità, Roma. - *Membri:* Prof. P. Biginelli, Laboratorio chimico della Sanità, Roma - dott. L. Bonavia, Laboratorio chimico municipale, Roma - dott. A. Bono, Laboratorio chimico delle Gabelle, Torino - prof. E. Carlinfanti, Istituto chimico, nella R. Università, Roma - dott. V. Corbetta, Laboratorio chimico municipale, Milano - prof. A. Funaro, Laboratorio chimico municipale, Livorno - dott. A. Gazzarrini, Laboratorio chimico municipale, Venezia - prof. T. Gigli, R. Università, Pisa - prof. S. Grimaldi, Laboratorio chimico municipale, Siena - prof. T. Leone, laboratorio chimico municipale, Palermo - D. Marino-Zucco, Laboratorio chimico delle Gabelle, Napoli - dott. G. Mazzaron, Laboratorio chimico municipale, Vicenza - dott. G. Possetto, Laboratorio chimico municipale, Torino - prof. A. Soldaini, Laboratorio chimico municipale, Messina - dott. M. Spica, R. Stazione Agraria, Palermo - dott. G. Teyxeira, Laboratorio chimico municipale, Perugia - prof. M. Tortelli, Laboratorio chimico delle Gabelle, Genova - dott. A. Troccoli, Laboratorio chimico municipale, Bari - dott. F. Tua, ufficiale sanitario, Cuneo - prof. G. Venturoli, Istituto chimico farmaceutico nella R. Università, Bologna - dott. V. Vetere, Laboratorio chimico municipale, Napoli.

COMUNICAZIONI.

Esposizione critica dei metodi e processi di analisi delle sostanze grasse; loro applicazioni nei principali grassi alimentari; procedimenti per reprimere le frodi, M. Tortelli ed E. Carlinfanti.
Contributo all'analisi dei latti, E. Carlifanti.
Funzioni dei Labor. chimici municip. di vigilanza igienica, A. Bono.
Unificazione dei metodi di analisi delle materie grasse, M. Tortelli.
La bromatologia obbligatoria nelle scuole di farmacia, G. Teyxeira.
Sulle vetrine piombifere, G. Teyxeira.
Sull'impiego di metodi biologici nella chimica delle sostanze alimentari (Ueber Anwendung von biologischen Methode in Nahrungsmittelchemie), J. J. Vandevelde.
La sorveglianza dei prodotti alimentari importati negli Stati Uniti, (The inspection of food products imported into the U. S.), H. W. Wiley.
Legislazione relativa alla sorveglianza dei generi alimentari di provenienza nazionale ed estera negli Stati Uniti (State Laws rela-

ting to the inspection of food products of domesiic and foreing orgin in the U. S.), H. W. Wiley.

Sull'uso della solforazione nella preparazione dei generi alimentari (The use of sulphur fumes in the preparation of food products), H. W. Wiley.

Sull'effetto dell'invecchiamento sulla composizione del Brandy del Whiskey (The effect of aging upon the composition of Brandy and Whiskey), H. W. Wiley.

Osservazioni fisico-chimiche nelle ricerche dei generi alimentari (Physikalisch-chemisches aus der Nahrungsmitteluntersuchung) E. Beckmann.

Rapporto sui lavori della Commissione internazionale per l'unificazione dei metodi d'analisi delle derrate alimentari (Rapport sur les travaux de la Commission internationale d'unification des méthodes d'analyse des denrées alimentaires), J. B. André.

Sull'igiene del ghiaccio artificiale (Sur l'hygiène de la glace artificelle), A. C. Christomanos.

Sulla ricerca dell'anidride solforosa nelle bevande alcooliche (vino e birra), D. Vitali.

Sull'analisi dei vini liquorosi dal punto di vista dell'interpretazione dei risultati (Sur l'analyse des vins de liqueur au point de vue de l'interprétation des résultats), N. Duyk.

Composizione e valore delle carni bovine, secondo la razza, il genere di alimentazione e la regione del corpo, I. Nosotti.

Ricerche crioscopiche sul latte, A. Bertozzi.

Sugli enzimi del latte, G. Fascetti.

Sulle cause che nuociono alla sincerità del commercio degli alimenti e dei diversi prodotti dell'industria, in Italia e fuori, T. Gigli.

Sulle acque dei pozzi trivellati profondi, T. Gigli.

Sulla difficoltà di scoprire la margarina nei formaggi pecorini, A. Scala.

Sull'impiego del tetracloruro di carbonio nella ricerca delle materie coloranti proibite dalle leggi sanitarie nelle paste alimentari, A. Piutti e G. Bentivoglio.

Considerazione sull'analisi del latte (Considérations sur l'analyse du lait), G. Meillere.

Applicazione del termooleometro all'analisi dei grassi solidi, M. Tortelli.

Ricerca degli acidi minerali liberi in presenza di acido acetico O. Carletti.

Sulle falsificazioni del pepe, A. Troccoli.

Sul largo consumo delle farine ottenute dalle ultime macinature (farinette), A. Troccoli.

Sull'abuso dell'acido salicilico come sostanza conservatrice, A. Troccoli.

Sulla vigilanza igienica degli oggetti d'uso domestico e personale in rapporto alla legislazione sanitaria, A. Cutolo.

Sulla interpretazione dei risultati d'analisi per giudicare della genuinità dei vini, V. Vetere.

Composizione quantitativa delle principali conserve italiane di pomi-

doro. Ricerche e studi relativi. Presenza e dosaggio nei pomidoro e loro salse di un composto che dà reazione dell'acido salicilico, C. Formenti e A. Scipiotti.

La reazione fenolica nel giudizio delle alterazioni del mais, B. Gosio.

Ricerche sul grasso dei semi di Baobab, C. Grimaldi.

Dialisi applicata alle ricerche bromatologiche, A. Bono.

SEZIONE IX.

Fotochimica, Fotografia.

Presidente: colonnello G. Pizzighelli, presidente della Società Fotografica Italiana, Firenze. - *Segretari:* E. Baum, Firenze - prof. dottor L. Castellani, Firenze - dott. L. Loria, Firenze - *Membri:* prof. C. Bonacini, R. Liceo di Modena - dott. R. Bettini, fotografo, Livorno - G. Carloni, farmacista, Roma - porf. G. Roster, Firenze - dott. L. Santoponte, Roma.

COMUNICAZIONI:

Osservazioni e note sui lavori fotografici in colori naturali (Observations et remarques sur les travaux photographiques en couleurs naturelles). S. De Prokondine-Gorsky, Pietroburgo.

La fotografia applicata in Russia (La photographie appliquée en Russie), S. De Prokondine-Gorsky, Pietroburgo.

SEZIONE X.

Elettrochimica, Chimica fisica.

Presidente: prof. R. Nasini, Padova. - *Segretari:* dott. A. Chilesotti, Torino - prof. M. G. Levi, Padova - prof. A. Mazzucchelli, Roma - prof. R. Salvadori, Firenze. - *Membri:* prof. G. Bruni, Bologna - professor G. Carrara, Milano - prof. F. Lori, Padova - prof. G. Magnanini, Modena - cav. M. Michela, Roma - prof. A. Miolati, Torino.

COMUNICAZIONI:

Isomorfismo e soluzioni solide, prof. G. Bruni.

Elettrochimica delle soluzioni non acquose, prof. G. Carrara.

L'azione farmaceutica in rapporto alla serie periodica degli elementi, Buglia.

Fusione dei silicati e vetri (Silikatschmelzen und Gläser), professor D. C. Doelter.

Pressione osmotica e conduttività elettrica dei liquidi degli organismi viventi, marini e terrestri, prof. F. Bottazzi.

Il siliciuro di carbonio (Le siliciure de carbone), prof. H. Moissan.

Nuove ricerche sui prodotti siliciosi dell'elettrometallurgia (Nouvelles recherches sur les produits siliciés de l'electrometallurgie), Lebeau.

Tema riservato, prof. H. Goldschmidt.
Tema riservato, prof. Meyerhoff.
Rapporto generale sull'industria del Carburo di Calcio in Francia (Rapport général sur l'industrie du Carbure de Calcium en France), per cura del prof. Moissan.
Ricerche fisico chimiche intorno al Rodio esplosivo (Physikalisch-che mische Untersuchungen am explosiven Rhodium), prof. E. Cohen.
Chimica dei colloidi (Kolloidchemie). prof. Beckhold.
Relazioni tra proteidi ed elettroliti, prof. Galeotti.
Elettrometallurgia dell'acciaio (Electrometallurgie de l'acier), ing. Gin.
Comunicazioni sulla resistenza dell'acciaio in fusione (Communication sur la resistivité de l'acier en fusion), ing. Gin.
Preparazione ed affinatura dei metalli e delle leghe a basso tenore in carbonio (Preparation et affinage des metaux et alliages à basse teneur en carbone), ing. Gin.
Comunicazioni varie sul Tungsteno, sul Molibdeno, sull'Uranio e sul Vanadio (Communications diverses sur le Tungstène, le Molybdène, l'Uranium et le Vanadim), ing. Gin.
Tema riservato, prof. M. Ph. Guye.
Elementi anfoteri (Amphotere Elemente), prof. M. Le Blanc.
La catalisi coi metalli comuni (La catalyse par les metaux communs), prof. P. Sabatier.
I metodi più recenti per l'affinatura elettrolitica del rame (The most rent methods for the electrolytic refinage of copper), Sherard Cowper Coles.
Sulla dinamica delle reazioni della fermentazione (Ueber die Dynamik der Fermentreaktionen), prof. Herzog.
Catalisi e forze elettromotrici, D. N. Bringenti.
Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluorojoni, M. G. Levi.
Azione del catalizzatore nel processo Deacon per la fabbricazione del cloro, M. G. Levi.
Isomorfismo fra Selenio e Tellurio, G. Pellini.
Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di jodio e joduro potassico, prof. I. Costa.
Utilizzazione del cloro nelle fabbriche di soda elettrolitica, prof. Lombardi.

TEMI PROPOSTI PER LA DISCUSSIONE:

Modo di essere dei sali nell'interno dei protoplasmi viventi, prof. Sabbatani.
Dissociazione dei sali fusi in generale (Dissociation geschmolzener Salze in Allgemeinen), prof. Doelter.
Rapporti tra colloidi ed elettroliti nei liquidi degli organismi viventi, prof. Bottazzi.
Colloidi e dinamica di reazioni accoppiate (Kolloide und Dynamik gekoppelten Reactionen), prof. O. Herzog.

Sulle reali applicazioni dell'Elettrochimica alla chimica organica (Sur les applications réelles de l'Electrochimie à la Chimie organique), C. Marie-Paies.

Fisico-chimica della reazione del gaz d'acqua (Physikalisch-chemische Behandlung der Wassergasreaktion), prof. H. Goldschmidt.

Cristalli liquidi.

SEZIONE XI.

Diritto, Economia politica e Legislazione in relazione all'industria chimica.

Presidente : comm. ing. G. B. Pirelli, Industriale, Ponte Seveso 16, Milano. - *Vicepresidenti :* on. avv. E. Campi, deputato al Parlamente - conte G. Visconti di Modrone, gerente della ditta " Carlo Erba ", Milano. - *Segretario :* ing. C. Barzano, Via S. Andrea 6, Milano. - *Vice-segretario :* avv. C. Dubini.

TEMI PROPOSTI PER LA DISCUSSIONE.

Regolamentazione internazionale del trasporto per via, sia terrestre, sia marittima, dei prodotti esplosivi, facilmente accendibili, corrodenti, ecc.

Indipendenza dei brevetti chiesti in diversi Stati per la stessa invenzione. (Articolo 4 bis della Convenzione di Parigi).

Condizioni per l'esercizio del diritto di priorità. (Articolo 4 della Convenzione di Parigi).

Se la protezione internazionale da accordarsi a un marchio, debba subordinarsi alla condizione che il medesimo sia protetto nello Stato d'origine.

Diritti dell'Industriale sulle invenzioni fatte dai suoi dipendenti in occasione dell'esercizio delle loro mansioni.

Mezzi per la tutela dei segreti di fabbrica e sanzioni contro la loro violazione.

Influenza del regime doganale sul consumo degli idrocarburi liquidi per la produzione di forza motrice.

Comunicazioni originali

CONTRIBUTO ALLO STUDIO DEGLI OLII

di **E. Molinari** *e* **E. Soncini**

2ª COMUNICAZIONE

letta nella seduta del 10 giugno 1905.

Sull'ozonuro dell'acido oleico.

Nella prima comunicazione fatta il primo d'aprile (¹) abbiamo dimostrato come gli olii, e specialmente l'olio di lino, assorbano quantitativamente l'ozono. Ci siamo allora prefissi di studiare l'azione dell'ozono sui singoli componenti degli olii e dei grassi e preparammo subito l'ozonuro dell'acido oleico e quello dell'acido linolico.

L'acido oleico fissa esattamente una molecola di ozono e l'acido linolico ne fissa due.

Vogliamo ora riferire sopra i prodotti di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico per arrivare a chiarire la costituzione chimica di quest'acido, non ancora bene accertata, giacchè alcuni affermano che la doppia legatura in quest'acido sia nel mezzo della catena normale: $CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7 . COOH$ ed altri ancor oggi sostengono che sia verso l'estremità della catena $CH_3 (CH_2)_{13} . CH : CH . CH_2 . COOH$, il che spiegherebbe come si possa facilmente passare dall'acido oleico all'acido palmitico, per semplice fusione con potassa caustica.

***

Abbiamo decomposto l'ozonuro dell'acido oleico in tre modi diversi:

1° *Decomposizione per via secca.* — Lasciando cadere l'ozonuro goccia a goccia in un matraccio tubulato per distillazione

---

(¹) *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1905, pag. 80.

frazionata riscaldato a 120°, ed unito ad un pallone raccoglitore, nel quale si fa il vuoto durante tutta l'operazione, si ha la formazione di gas che vennero raccolti a parte e nel matraccio rimane una massa oleosa a caldo che in piccola parte distilla. A freddo la massa del matraccio si solidifica, mentre quella distillata rimane liquida.

I gas raccolti sono formati da 7 °/₀ di CO_2, 71 °/₀ di CO, 16,5 °/₀ di CH_4 e 5,4 °/₀ di H.

Se la decomposizione si fa con grande massa di ozonuro la temperatura si eleva da sola da 120 a 170° e allora diminuisce la quantità di ossido di carbonio (sino a 50 °/₀), aumenta l'anidride carbonica (sino a 25 °/₀) e la miscela di idrogeno e metano sale sino a 25 °/₀.

Lavorando invece con molta precauzione e lentamente per non superare la temperatura di 120° si può far salire l'ossido di carbonio sino a 88 °/₀, abbassando il CO_2 a 2,7 °/₀.

Si vede quindi la tendenza a formarsi solo CO per una decomposizione più graduale.

La quantità di gas prodotti in questa decomposizione non è molto rilevante e sta in rapporto colla quantità di ozonuro riscaldato; forse essi son dovuti ad una reazione secondaria.

Il residuo pastoso, quasi solido, rimasto nel matraccio di decomposizione dell'ozonuro, se viene riscaldato nel vuoto sino a 150°, dà un liquido denso (*a*) che distilla e nel matraccio rimane una massa bianca (*b*) solida a freddo.

Il liquido (*a*) ha reazione acida, ma con alcali lascia un residuo insaponificabile che estratto con etere forma poi, dopo evaporazione del solvente, un liquido incoloro di forte odore aromatico gradevole che distilla verso i 190° a pressione ordinaria.

Trattandosi di piccola quantità, lo studieremo più tardi e però sin d'ora ci sembra che la formazione di questa sostanza sia dipendente dalla reazione secondaria che conduce anche alla formazione dei gas più sopra studiati.

Dopo separata la sostanza insaponificabile del distillato (*a*) abbiamo messo in libertà l'acido grasso del sapone alcalino e ci risultò un liquido quasi incoloro che non ha punto di ebollizione costante, ma distilla verso 236° a pressione ordinaria. Dal sale di calcio insolubile risulta essere un acido monobasico, essendo il peso molecolare, determinato per via crioscopica, circa 130. Potrebbe trattarsi di acido caprilico normale $C_8H_{16}O_2$, ma ci riserbiamo di precisarlo, quando ne avremo una maggiore quantità.

Il residuo solido (*b*) rimasto dopo la distillazione è un acido

che dà in parte un sale di calcio solubile, e in parte un sale di calcio insolubile, ma non ci riesce facile la purificazione e neanche la separazione dei due acidi.

L'acido del sale di calcio solubile dà un peso molecolare di 175, per via crioscopica, e dall'analisi sembrerebbe trattarsi di un acido chetonico, forse $C_{10} H_8 O_3$ fonde a 90°, ma crediamo non sia ancora puro.

***

2° *Decomposizione dell'ozonuro per via umida.* — Trattando l'ozonuro con una soluzione diluita di idrato sodico, esso si scioglie e si decompone già in parte a freddo e completamente a caldo. Lo sviluppo di gas è molto minore che non colla decomposizione per via secca e la formazione del prodotto etereo non saponificabile è, in questo caso, minima. Dopo estratta questa sostanza con etere, mettemmo in libertà gli acidi del sapone sodico. Sottoposti a distillazione del vuoto, la miscela diede un acido che distillava verso 160-200° e nel matraccio rimaneva una massa pastosa, quasi solida a freddo.

L'acido distillato anche con ripetute rettificazioni non ci diede mai punto di ebollizione costante, per quanto passasse per la più parte verso i 236°. Si tratta dunque dello stesso acido ottenuto per via secca, che dà un sale di calcio insolubile.

La parte pastosa non distillata è pure formata da una miscela di due acidi, uno che dà un sale di calcio insolubile e l'altro che dà un sale di calcio solubile.

Anche distillando più volte nel vuoto non ci fu possibile separare i due prodotti, perchè ripetendo la distillazione si forma ogni volta un po' di acido liquido che distilla, e insieme al sale di calcio solubile si ottiene sempre una porzione di sale di calcio insolubile.

Come si vede, si tratta degli stessi prodotti ottenuti dalla decomposizione dell'ozonuro per via secca, ma non è cosa facile ottenere degli individui chimici purissimi.

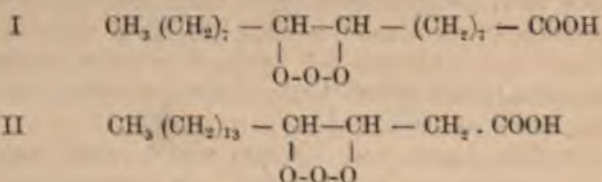
***

Abbiamo provato a decomporre l'ozonuro anche con una soluzione acquosa diluita di ammoniaca a caldo. Si ebbe anche qui uno sviluppo di gas non troppo rilevante, ma però la natura di questo gas è completamente differente; infatti esso è costituito quasi esclusivamente di azoto.

Insieme ai soliti prodotti acidi ottenuti pure nelle precedenti decomposizioni, si forma pure una sostanza ben cristallizzabile che ha marcato odore piridico e sulla quale riferiremo più tardi.

Da questo studio preliminare sui prodotti di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico, possiamo già concludere che la doppia legatura, nella catena normale dell'acido oleico, deve trovarsi nella parte centrale, perchè i nostri prodotti di decomposizione, per quanto non ancora definitivamente studiati, hanno delle grandezze molecolari da otto a dieci atomi di carbonio. La catena dunque si spezza dove si è addizionato l'ozono e delle due formule possibili dell'ozonuro

$$\text{I} \qquad CH_3\,(CH_2)_7 - \underset{|\quad\;\;|\;\;}{CH - CH} - (CH_2)_7 - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O\text{-}O\text{-}O$$

$$\text{II} \qquad CH_3\,(CH_2)_{13} - \underset{|\quad\;\;|\;\;}{CH - CH} - CH_2\,.\,COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O\text{-}O\text{-}O$$

si deve certamente dare la preferenza alla prima, e quindi anche l'acido oleico avrebbe la doppia legatura centrale.

Noi ci proponiamo con ulteriori studi di questi prodotti di decomposizione — specialmente dopo che saremo riusciti a prepararli perfettamente puri — di poter anche precisare in quale punto si trova la doppia legatura nell'acido oleico, perchè anche i fautori della formula di costituzione colla doppia legatura centrale non regna troppo accordo, e infatti, mentre il Baruch nel 1897 (1) sosteneva la doppia legatura nel posto nove-dieci, recentemente Shukoff e Schestakoff vorrebbero dimostrare che nell'acido isooleico la doppia legatura si troverebbe fra il carbonio 10 e 11, e quindi altrettanto potrebbe forse dirsi per l'acido oleico.

Ad ogni modo noi crediamo di poter fra poco risolvere la questione coll'aiuto degli ozonuri.

Milano, 19 giugno 1905.

Laboratorio chimico
della Società d'incoraggiamento d'arti e mestieri.

---

(1) *Berichte*, XXVII, pag. 172

RICERCHE SULLA MATURAZIONE DEI FORMAGGI.

Nota del **dott. Gaetano Cornalba**
letta nella seduta del 27 gennaio 1906.

Nella maturazione dei caci correlativamente al ciclo complicato delle fermentazioni di cui essi sono teatro, abbiamo la formazione di un numero grande di sostanze solubili all'acqua, dotate di proprietà diverse, che sono appunto quelle che caratterizzano i formaggi.

Ed infatti se prendiamo un cacio maturo, lo digeriamo bene in acqua e lo filtriamo, noi vediamo che una parte di esso si scioglie nell'acqua ed assaggiando la parte indisciolta rimasta sul filtro, constatiamo che la pasta del formaggio ha perduta tutta la sua sapidità, il che vuol dire che tutti i principî sapidi del formaggio sono passati in soluzione. È specialmente la sostanza azotata, il substrato delle complesse fermentazioni che la cagliata subisce fino a diventare formaggio e sono gli svariati prodotti che si formano da queste fermentazioni quelli che dànno ai caci la struttura, l'aroma, il sapore che li contradistinguono.

La sostanza azotata del formaggio per un continuo processo di idratazione va scindendosi in molecole sempre più piccole, cosicchè attraverso un ciclo di reazioni in gran parte ignote dai peptoni, che sono i primi prodotti solubili dell'idratazione della caseina, passiamo ai prodotti terminali della sua disaggregazione, ammoniaca, azoto, anidride carbonica ed acqua.

Poco si conosce sulla natura delle reazioni intermedie della demolizione della sostanza azotata dei caci, noi troviamo in abbondanza nei formaggi maturi combinazioni del gruppo dell'urea e acidi amidati, ma è certo, come già fecero osservare Musso e Menozzi, che, date la complessità della costituzione del corpo che si decompone e delle svariate circostanze in cui la decomposizione avviene, si deve formare un numero più o meno considerevole di altri derivati.

Noi dobbiamo infatti trovare nei caci maturi molti di quei corpi che si ingenerano nelle fermentazioni delle sostanze albuminoidi, come per esempio, leucina, tirosina, alanina, fenilalanina, glicocolla, ammidi, trimetilammina e suoi omologhi, etilammina, propilammina, acido carbopirrolidico, aspartico, glutammico, acidi volatili della serie grassa, triptofano, istidina, lisina, putrescina,

cadaverina, guanidina, acido succinico, acido carbonico, idrogeno solforato, azoto.

Già fin d'allora Musso e Menozzi avevano segnalato l'analogia che corre fra la maturazione dei caci e le putrefazioni che avvengono fuori del contatto dell'aria e fin d'allora ritenevano che gli stessi prodotti o corpi simili si devono trovare nei caci putrefatti (maturi). Ricerche di questi ed in seguito di altri autori hanno confermata la loro ipotesi. Beneke, Schultze, Steinegger, Thöni, Winterstein ed altri hanno trovato fra i prodotti della decomposizione della caseina dei formaggi quasi tutti i termini che abbiamo sopra enumerati.

Sono indubbiamente questi prodotti quelli che impartono ai formaggi le loro proprietà organolettiche, perciò lo studio di essi e del modo con cui si formano nei caci assume una grande importanza scientifica, importanza che Musso e Menozzi avevano compresa, perchè fin d'allora (1878) scrivevano: " I caci maturi portano in sè scritta la loro storia, ed in molti casi basta raccoglierne i documenti ed acconciamente coordinarli ed interpretarli per ricomporre la cronaca abbastanza completa delle vicende di cui furono teatro. „ Ed ancor più oggi si sente la necessità delle ricerche chimiche sulla maturazione del formaggio.

Il problema della fabbricazione razionale del formaggio grana, oggidì tanto d'attualità, deve essere condotto su di un terreno rigorosamente sperimentale, ed in questo lo studio dei prodotti che si trovano nei grana maturi può portare molta luce sulla conoscenza non solo, ma anche sull'importanza, dei diversi agenti maturatori di esso formaggio.

Perciò io ho rivolta la mia attenzione allo studio del chimismo della maturazione del formaggio grana iniziando una serie di ricerche su alcuni punti del complicato fenomeno.

Colla presente nota riferisco i risultati delle mie ricerche sopra il modo con cui procede la maturazione nei formaggi grana, sul loro contenuto in ammoniaca e acidi grassi volatili, come ed a spese di che cosa si formano nei formaggi.

*
* *

Lo studio sommario dell'azoto e del come esso si trova distribuito nei formaggi maturi ci fornisce un criterio importantissimo non solo sulle trasformazioni che la caseina del cacio subisce durante la maturazione, cioè la sua graduale solubilizzazione e successiva trasformazione in prodotti azotati diversi ed ammoniaca, ma anche sul modo con cui questa trasformazione

procede. Io ho iniziate le mie ricerche sul formaggio grana partendo dallo studio sommario dell'azoto, dosandone il tutto, la parte solubile all'acqua e l'ammoniaca, avendo anzitutto di mira di stabilire le proporzioni nelle quali i principî studiati si trovano distribuiti nel formaggio.

All'uopo dei formaggi analizzati io separava la parte centrale dalla crosta e ne faceva due campioni distinti. In ognuno di questi campioni ho proceduto alla determinazione dell'acqua e delle diverse forme dell'azoto e della caseina, calcolandola dall'azoto totale moltiplicato per il coefficiente 6,4 che sembra rispondere più esattamente alla formula assegnata alla caseina.

I formaggi analizzati furono due:

1° Grana lodigiano di normale maturazione fabbricato in territorio di Lodi, dell'età di anni tre e mezzo circa;

2° Grana parmigiano fabbricato in territorio di Roccabranca parmense, dell'età da 2 a 2 anni e mezzo, dl normale maturazione.

Seguono i risultati analitici delle determinazioni dell'acqua, dell'azoto nelle sue diverse forme di combinazione, della caseina e dell'ammoniaca calcolate l'una dall'azoto totale, l'altra dall'azoto ammoniacale. [1]

	Acqua	Caseina	Azoto totale	Azoto solubile totale	Azoto D	Azoto ammoniacale	Ammoniaca	Azoto solubile espresso in % del tot.	Azoto ammoniacale espresso in % del tot.
Grana lodigiano.									
Crosta . . .	30,66	45,05	7,04	1,365	1,022	0,343	0,416	19,389	4,870
Centro . . .	36,32	42,50	6,61	1,640	1,255	0,385	0,466	24,810	5,805
Grana parmigiano.									
Crosta . . .	28,020	38,400	6,000	0,84	0,550	0,290	0,352	14,000	4,833
Centro . .	32,849	36,100	5,654	1,000	0,685	0,315	0,381	17,740	5,571

L'azoto totale fu determinato col metodo Kjeldhal, il solubile dall'estratto solubile del formaggio ottenuto digerendo gr. 10

[1] La differenza fra l'azoto ammoniacale e l'azoto solubile totale rappresenterebbe l'azoto dei prodotti intermedi delle decomposizioni della caseina e l'ho segnato con D.

di formaggio con acqua a 35-40°, e filtrato fino ad avere 250 cmc. di liquido.

Questo liquido presentava reazione marcatamente acida. La determinazione diretta della acidità espressa in NaOH $^{1}/_{10}$ N. diede le seguenti cifre:

		Per 100 di form.	
Grana lodigiano	- Crosta	cmc.	200
	Centro	„	250
Grana parmigiano	- Crosta	„	150
	Centro	„	190

La maturazione del grana succede dunque in un ambiente spiccatamente acido.

Durante la maturazione avviene una continua perdita di acqua in tutta la massa del formaggio; questa diminuzione è maggiore nelle parti superficiali che al centro perchè più esposte all'essiccamento come lo dimostrano le cifre dell'umidità sensibilmente più alta al centro che alla crosta. Le parti centrali contengono quindi una minore quantità di sostanze solide come risulta dalle seguenti cifre:

	Caseina (calcolata per differenza)	Grasso	Ceneri
Crosta	49,90	12,20	7,24
Centro	46,02	10,80	6,61

La quantità di cloruro di sodio segue invece le proporzioni dell'acqua: esso si concentra come soluzione acquosa nelle parti interne:

	Lodigiano	Parmigiano
Centro NaCl %	1,81	1,62
Crosta „ „	1,60	1,44

In senso contrario alla evaporazione procede invece la trasformazione della caseina. Questa è più grande al centro che alla periferia, come lo dimostrano le percentuali dell'azoto solubilizzato ed ammoniacale rispetto all'azoto totale delle diverse parti, quindi nei grana la maturazione è centrifuga.

Queste risultanze analitiche collimano pienamente colle ricerche batteriologiche di Antonio Rodella sul formaggio grana. Egli ha trovato che al centro dei formaggi grana vi ha predominio di forme bacillari grosse e di spore che all'esame colturale si dimostrarono come rappresentanti della classe degli anaerobi stretti. Questi batteri avrebbero una parte importantissima nella

demolizione della molecola proteica del cacio come verrà dimostrato in seguito.

Nella maturazione del grana soltanto una parte della caseina totale viene solubilizzata, a differenza di quanto avviene in alcuni formaggi specialmente molli dove la quasi totalità della caseina viene attaccata. Ma d'altra parte più grandi sono le modificazioni che la caseina solubile del grana subisce; la maturazione, usando quindi il concetto di Bondzynscki riportato da O. Jensen, è meno estesa, ma più profonda. Questo è dimostrato dalla percentuale assai elevata dell'azoto ammoniacale rispetto a quello solubile in confronto a quello del solubile rispetto al totale. L'azoto ammoniacale rappresenta circa un quarto dell'azoto solubile totale, e sta a quello che rappresenta i prodotti intermedi della decomposizione della caseina in un rapporto medio di 1 a 3.

La produzione dell'ammoniaca misura lo stato profondo della degradazione nella quale si trova la caseina solubile del formaggio. Questo è dimostrato dalla resistenza che presenta ai diversi reagenti: non coagula all'ebollizione e trattata cogli acidi minerali diluiti, non dà che un leggiero intorbidamento, precipita invece coll'acido fosfovolframico.

Nei grana adunque la caseina solubilizzata ha subito una digestione assai avanzata.

Gli acidi volatili del formaggio.

Sembra che gli acidi volatili del formaggio esercitino una grande influenza sopra l'odore ed il gusto di essi. Già il Duclaux nei suoi classici lavori ne aveva segnalata l'importanza e ne aveva additata la possibile provenienza da fermentazioni della caseina e da sdoppiamento della materia grassa e ne aveva dato il metodo per la loro determinazione.

Ultimamente Orla Jensen ci ha dato nel suo magistrale lavoro " Études sur les acides gras volatils du fromages et contributions à la biologie des ferments du fromages " uno studio completo sull'acidità volatile dei formaggi: Emmenthal, Edam, Magro svizzero, Roquefort, Camembert, Brie, Romadou, Schlabzieger.

Io ho cercato di portare il mio contributo alla conoscenza degli acidi volatili del formaggio grana.

Per la separazione degli acidi volatili mi son valso della distillazione in corrente di vapore d'acqua. Il distillato veniva neutralizzato con acqua di barite titolata e sulla soluzione dei

sali di bario vennero determinati qualitativamente e quantitativamente gli acidi volatili.

Per l'esame qualitativo ho ricorso alla determinazione del contenuto in base dei sali d'argento ottenuti dalla precipitazione frazionata della soluzione dei sali di bario degli acidi volatili: essendo che le reazioni loro specifiche e che hanno molto valore quando si tratta di acidi puri non si possono applicare che con scarso risultato alle miscele di acidi quali si hanno dalla distillazione del formaggio.

All'uopo io distillavo, a più riprese, da 500 a 1000 grammi di formaggio, neutralizzavo con barite, evaporavo convenientemente la soluzione dei sali di bario, poi aggiungevo una metà o un terzo dell'acido solforico normale necessario per liberare tutto il bario; filtravo, distillavo gli acidi volatili liberi, e così aveva una prima porzione di essi: ripetevo lo stesso trattamento per avere la seconda e al caso la terza porzione: così ottenevo diverse soluzioni di acidi volatili nelle quali essi erano distribuiti in ordine del loro peso molecolare: la prima conteneva i più alti, l'ultima i più bassi: perchè è noto che gli acidi ad alto peso molecolare come più deboli sono i primi ad essere messi in libertà dall'acido solforico, come sono anche i primi a distillare dalle loro soluzioni acquose diluite.

Sopra la soluzione dei sali di bario di ciascuna di queste porzioni ridotta a 50 cmc, veniva fatta la precipitazione frazionata con quantità eguali di soluzione normale di nitrato d'argento. In questo modo io ho potuto ottenere una serie di precipitati il cui tenore in argento segna una scala ascendente, avendo precipitato per primi quelli ad alto peso molecolare e quindi meno ricchi in argento, e per ultimi quelli a più basso peso e più ricchi in argento; ed ho potuto altresì ottenere degli acidi predominanti porzioni di sali puri; mentre le altre porzioni rappresentano il passaggio graduale da un acido all'altro. Così si incomincia di solito da porzioni quasi pure di acido capronico e si arriva a porzioni quasi pure di acido acetico.

Riporto nel prospetto che segue il contenuto in argento dei sali degli acidi grassi volatili da C2 fino a C6:

Acido	acetico	64,67 %
"	propionico	59,67 "
"	butirrico	55,38 "
"	valerianico	51,67 "
"	capronico	48,43 "

Per la determinazione quantitativa mi son valso della distillazione frazionata delle loro soluzioni diluite, seconde il metodo

del Duclaux. Essa si fonda sul principio che gli acidi grassi volatili in soluzione acquosa distillano assai più velocemente in ragione che il loro peso molecolare è più elevato, ed il rapporto cioè la quantità di acido che passa in ciascuna delle frazioni calcolata in centesimi di tutte le frazioni è eguale per lo stesso acido.

Allorquando si hanno miscele di acidi volatili ogni acido si comporta come se fosse solo e segue l'andamento della sua distillazione in modo che si possono facilmente calcolare le proporzioni dei due acidi secondo il titolo delle singole frazioni. Nel terzo e quarto volume dell'opera " Traité de Microbiologie " del Duclaux, sono indicati i rapporti della distillazione dei diversi acidi non solo, ma anche delle miscele più frequenti e ad essi mi sono appoggiato per il calcolo delle mie distillazioni.

Il prodotto della distillazione di 50 o 100 grammi di formaggio veniva frazionato in due o tre porzioni affine di avere frazioni di distillato non contenenti più di due acidi seguendo il procedimento indicato dal Jensen (opera citata), ed indi sottoposto alla distillazione frazionata. Ciascuna delle dieci frazioni della distillazione veniva titolata con soluzioni $^1/_{10}$ normale di soda caustica, indicatore la fenolftaleina.

Siccome però le cifre dei rapporti possono variare leggermente a seconda delle condizioni in cui si mette l'operatore, come dimensione del tubo, velocità di distillazione, così ho voluto fare delle prove in bianco cogli acidi capronico e butirrico, e le cifre che ho ottenute concordano con quelle del Duclaux per acido butirrico, per acido capronico invece ho trovato dei rapporti molto più bassi, concordanti con quelli del Jensen.

Nei prospetti della distillazione frazionata sono indicati in colonna la quantità NaOH $^1/_{10}$ N occorsa per titolare ogni frazione, poi la somma progressiva dei cmc. di NaOH $^1/_{10}$ N, ed infine i rapporti della distillazione.

La ricerca degli acidi volatili venne come per lo studio dell'azoto eseguita per il grana lodigiano sui campioni di formaggio al centro ed alla crosta, per il parmigiano su tutto il formaggio.

Un chilogrammo di formaggio al centro venne distillato in più riprese, i singoli distillati, neutralizzati esattamente con barite, evaporati e poi frazionati come ho detto sopra in tre porzioni distinte per reiterato trattamento con H_2SO_4 N e rispettiva distillazione.

Il distillato complessivo corrispondeva a circa 45 cmc. di H_2SO_4 N.

Ogni porzione di acidi volatili neutralizzata esattamente con barite ed evaporata a circa 51 cmc. venne precipitata frazionatamente con nitrato d'argento normale (1 cmc.).

Nella distillazione della prima porzione ho raccolti per filtrazione gli acidi grassi volatili superiori a C6 che rimanevano indisciolti nel distillato, li scioglieva in alcool e con alcool lavava anche il tubo di distillazione, e il tutto titolava, indicatore la fenolftaleina con NaOH $^1/_{10}$ N, occorsero 12 cmc. di NaOH $^1/_{10}$ N.

Per il campione di formaggio alla crosta ho distillato circa 800 grammi di sostanza e il distillato corrispondeva a circa 30 cmc. di H_2SO_4 N. Fu diviso in due porzioni. Per titolare gli acidi superiori raccolti come sopra occorsero 8 cmc. di NaOH $^1/_{10}$ N.

Per il parmigiano ho distillato circa un chilogrammo di formaggio, la soluzione baritica degli acidi volatili divisa in due porzioni e sottoposte alla precipitazione non distillarono che quantità trascurabili di acidi superiori.

I sali di argento ottenuti dalla precipitazione frazionata, lavati un paio di volte all'acqua, asciugati entro carta da filtro vennero essiccati sino a peso costante su acido solforico in essiccatore a vuoto ottenuto per mezzo della macchina pneumatica.

Sottoposti alla calcinazione diedero il seguente contenuto per cento di argento metallico:

	Centro.	
47,30	55,21	57,40
48,52	55,70	61,11
48,80	55,87	62,02
54,20	56,10	62,82
54,34	56,50	64,34
		64,50

Crosta	Parmigiano
48,43	47,82
51,87	48,65
55,55	51,80
56,09	52,80
57,60	53,33
58,87	55,37
60,00	56,59
63,10	57,33
64,00	58,30

Osservando l'andamento della precipitazione frazionata emerge nel grana lodigiano la presenza di tre acidi, capronico, butirrico ed acetico con prevalenza evidente del butirrico. Infatti da porzioni quasi pure di acido capronico passiamo a miscele di capronico e di butirrico, con crescente prevalenza di quest'ultimo fino a che abbiamo porzioni di butirrico che possiamo ritenere puro, e così per il passaggio di questo all'acido acetico.

Nel grana parmigiano l'andamento della precipitazione è analogo per quanto riguarda i due acidi superiori, le deboli quantità di acido acetico non si rivelano che nell'aumento graduale di argento delle ultime porzioni dell'acido butirrico.

Questi risultati della precipitazione frazionata sono confermati dall'andamento degli acidi volatili alla distillazione frazionata, nelle distillazioni delle prime porzioni abbiamo i rapporti di miscele di acidi capronico e butirrico con prevalenza di questo ultimo, il che fa escludere la presenza simultanea di due acidi superiori come C5 e C6, la quale avrebbe tenuto per i rapporti molto più alti. Nella seconda e terza porzione noi abbiamo i rapporti di miscele di acido butirrico e di acido acetico con prevalenza di questo o di quello a seconda del numero di porzioni fatte, rapporti che corrispondono con una approssimazione molto sensibile a quelli delle miscele di detti acidi riportati da Duclaux nell'opera ricordata e alla quale per brevità rimandiamo i lettori.

Le piccole quantità di acidi superiori a C_6 rimaste indisciolte sulle pareti del distillatore e nella soluzione, vennero raccolte, sciolte in alcool e titolate direttamente indicatore la fenolftaleina.

GRANA LODIGIANO.

Centro.

1ª porzione:

1,8	1,5	1,2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
20,7	37,9	51,7	62,2	71,2	79,3	86,2	91,9	96,5	100,—

2ª porzione:

1,50	1,40	1,30	1,20	1,10	1,05	1,00	0,95	0,90	0,80
13,4	25,9	37,5	48,2	58,9	67,4	76,3	84,8	92,8	100,—

per 50 gr. di form. acidità volat. alla distill. in NaOH $^1/_{10}$ N. cmc. 19,9
„ 100 „ „ „ „ „ „ 39,8
„ 100 acidi superiori a C_6 1,5
Totale 41,1

Acidi superiori espressi in acido caprinico . . . . . gr. 0,0166
Acido capronico . . . . „ 0,0670
„ butirrico . . . . „ 0,204
„ acetico . . . . „ 0,064

Crosta.

2,00	1,60	1,30	1,05	0,86	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30
21,4	38,7	52,6	63,9	73,1	80,6	87,—	92,4	96,7	100
1,70	1,40	1,20	1,10	1,10	1,00	0,80	0,75	0,70	0,60
15,4	29,9	41,5	52,1	62,8	72,4	80,2	87,4	95,4	100
1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,30
9,3	19,4	29,4	39,5	49,6	59,7	69,7	79,1	89,9	100

per 100 di formaggio acidità votatile alla distillazione
in NaOH $^1/_{10}$ N cmc. 32,6
„ „ „ superiori a C_6 „ 0,9

33,5

Per 100 di formaggio acidi sup. a C_6 in acido caprilico gr. 0,0126
„ „ „ capronico . . . . „ 0,047
„ „ „ butirico . . . . „ 0,160
„ „ „ acetico . . . . „ 0,067

GRANA PARMIGIANO.

2,1	1,65	1,4	1,1	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4
21,3	38	53,2	63,4	72,1	79,6	85,7	90,8	95,9	100
2,00	1,8	1,6	1,4	1,2	1,05	0,9	0,8	0,7	0,6
16,6	31,5	44,8	56,4	66,3	75,0	82,5	89,2	95	100

Per 100 di formaggio acidi volatili alla distill. in NaOH $^1/_{10}$ N cm. 21,9
„ „ „ acido capronico gr. 0,037
„ „ „ „ butirrico „ 0,150
„ „ „ „ acetico „ 0,010.

L'acidità volatile del grasso.

Per stabilire l'origine degli acidi volatili nel formaggio, è interessante lo studio della materia grassa specialmente in quanto riguarda il titolo degli acidi volatili, in quanto, come hanno osservato diversi autori fra i quali Duclaux e Windisch fra gli ultimi, la decomposizione che subisce il grasso durante la maturazione del formaggio è accompagnata da una graduale diminuzione della acidità volatile del grasso, diminuzione che in certi

formaggi specialmente a pasta molle si riduce fino alla quasi totale scomparsa di essi.

Il grasso nel formaggio grana maturo non ha subito alterazioni sensibili, come lo dimostrano il titolo degli acidi vòlatili che sono press'a poco eguali a quelli del burro, ciò che corrisponde alle osservazioni di altri autori sull'acidità volatile del grasso in altri formaggi duri; la sostanza grassa adunque non prende parte a quelle radicali trasformazioni che la caseina subisce durante la maturazione.

Per la separazione del grasso del formaggio io lo sbatteva bene in acqua [1] tiepida a 35-40° fino che la maggior parte del grasso si era separata sotto forma di piccoli nodi butirrosi, i quali venivano asportati e su di esso sciolto in etere e previamente essiccato furono determinati gli acidi volatili secondo il metodo Reichert-Meissl-Wollny, per l'analisi del burro e l'indice di rifrazione al rifrattometro Zeys.

Ecco i risultati delle determinazioni:

	Titolo Wollny	Indice Zeys
Grana lodigiano	27,6	46
„ parmigiano	26,4	46

Nella separazione del grasso col metodo sopraccennato gli acidi volatili del formaggio sono passati in soluzione nell'acqua nella quale è stato sbattuto il formaggio. Infatti distillando previa acidificazione il liquido che si ottiene dalla digestione del formaggio, distillano gli acidi volatili, e la quantità di essi che distilla, espressa in cmc. di NaOH $^1/_{10}$ N, si può considerare eguale a quella che si ottiene distillando direttamente il formaggio con acido solforico, come lo dimostrano le seguenti cifre che concordano con quelle della distillazione frazionata:

		Crosta	Centro
Acidità volatile dell'estratto acquoso in NaOH $^1/_{10}$ N	cmc.	36,50	43,00

Calcolando l'acidità volatile del formaggio grana col suo contenuto in grasso, bisognerebbe che quasi tutti gli acidi volatili del grasso fossero stati scissi e saponificati per poter affermare che l'acidità volatile del formaggio deriva dal grasso: ciò che non è: il grasso almeno per quanto riguarda il contenuto in acidi volatili non si discosta in misura sensibile dalla composizione del burro: quindi il grasso nel formaggio non prende

[1] Vedi FASCETTI e GHIGI: La ricerca della margarina nei formaggi.

parte attiva alla maturazione; esso non subisce trasformazioni sensibili e i suoi acidi volatili non vengono o lo vengono in quantità minime saponificati dall'ammoniaca, come ha dimostrato anche Laxa: quindi gli acidi volatili si formano specialmente a spese della caseina, parallelamente alla produzione di ammoniaca colla quale si combinano.

***

Quali sono i microorganismi che si incaricano di queste decomposizioni?

Non tocca a me entrare qui nella tanto dibattuta questione. Quantunque risultati analoghi a quelli ottenuti dagli anaerobi si conoscano nella letteratura anche per microorganismi aerobii, tuttavia gli studi già pubblicati dal dott. Rodella come le sue ricerche tutt'ora in corso fanno ritenere che le fermentazioni in parola siano dovute prevalentemente o quasi esclusivamente agli anaerobii stretti.

Così per esempio il formaggio grana trova già nelle seguenti colture in latte un'analogia per ciò che riguarda il suo contenuto in acidi volatili:

Coltura 1ª.

Forte odore di formaggio putrefatto

Zuccaro nel filtrato	4,30 %
Azoto totale nel filtrato	0,440 „
„ pari a sostanza proteica	2,81 „
„ ammoniacale	0,173 „

Peso complessivo dei sali di bario ottenuti da 800 cmc. di coltura gr. 3,450.

Contenuto centesimale in argento dei precipitati ottenuti dalla precipitazione frazionata dei sali di bario con nitrato di argento.

48,10 %	50,30
48,55 „	53,00
48,56 „	55,00
48,66 „	
48,83 „	

Gli acidi volatili sono rappresentati da acido butirrico e capronico.

Malgrado i miei studi sui formaggi fatti completamente con latte magro non siano ancora ultimati, tuttavia anche questi vengono a confermsre quanto sopra ho detto, e cioè che come so stiene il Rodella, le fermentazioni della caseina per parte di anaerobi sono da sole sufficienti a darci tutti i caratteri, l'acidità volatile compresa, che secondo Freudenreisch sarebbero invece retaggio esclusivo dei formaggi fabbricati con latte provvisto di grasso.

*
* *

Per confermare vieppiù questi concetti che hanno non soltanto un valore scientifico, ma anche un interesse pratico, perchè su di essi si fondano le esperienze con caseina secca che attualmente vengono eseguite dal Rodella a Lodi, ho fatto l'analisi chimica anche del provolone.

Mio scopo principale in queste ricerche era di vedere in quale modo si comportassero il grasso e la caseina in questo tipo di formaggio nel quale per la sua speciale fabbricazione è lecito supporre che altri elementi non intervengano che in misura molto minore a complicare i risultati delle fermentazioni. Infatti per la sua lunga permanenza nell'acqua durante la maturazione e nella salamoia è lecito supporre che quasi tutto lo zuccaro di latte sia scomparso dai formaggi in questione. Noi abbiamo quindi a che fare con fermentazioni della caseina ed eventualmente del grasso.

Orbene in questi formaggi io ottenni i risultati seguenti:

	Acqua	Caseina	Azoto totale	Azoto solubile totale	Azoto D	Azoto ammoniacale	Ammoniaca	Azoto solubile in % del totale	Azoto ammoniacale in % del tot.
Crosta . . .	19,66	36,73	5,74	1,05	0,870	0,180	0,218	17,100	3,200
Centro . .	28,—	31,61	4,94	1,40	1,120	0,260	0,325	19,000	4,300

Acidità libera espressa in NaOH $^{1}/_{10}$ N per % di formaggio

Crosta . . . . cmc. 250

Centro . . . . „ 312

Acidi volatili contenuti in argento dei precipitati ottenuti dalla precipitazione frazionata dei sali di bario.

1ª Porzione	Crosta 2ª Porzione	3ª Porzione
47,78	50,00	54,35
48,00	51,13	55,02
48,10	53,00	55,20
48,20	53,57	55,39
48,44	53,88	55,48
48.60		55,55
48,83		
48,92		
	Centro	
48,23	52,00	55,04
48,30	52,00	55,26
48,40	53,60	55,27
48,57	53,98	55,55
48,66	54,40	55,62

L'andamento della precipitazione ci dimostra essere gli acidi capronico e butirrico i soli predominanti nel provolone: cominciamo con una serie di precipitati tanto al centro, che alla crosta che rappresentano porzioni di acido capronico puro e poi attraverso a porzioni continuamente ascendenti che si rivelano nella miscela il diminuire dell'uno e il crescere dell'altro, arriviamo a porzioni con contenuto d'argento intorno al 55 % corrispondente all'acido butirrico.

Il che è dimostrato dall'andamento della distillazione frazionata, che presenta i rapporti di acidi capronico e butirrico quasi puri e miscele di questi acidi, con una prevalenza del butirrico sul capronico, e precisamente in un rapporto approssimativo di 1 di capronico a 2,5 di butirrico.

ANDAMENTO DELLA DISTILLAZIONE FRAZIONATA AL CENTRO.

1ª porzione.

4,00	2,60	2,00	1,50	1,10	0,90	0,80	0,70
4,00	6,60	8,60	10,10	11,20	12,10	12,90	13,60
29,4	49,2	63,2	76,9	82,3	88,9	94,8	100,—

2ª porzione.

4,8	3,70	3,1	2,4	1,8	1,4	1,2	0,9
4,8	8,50	11,6	14	15,8	17,2	18,4	19,03
24,09	44	60,1	72,5	81,8	89,1	95,3	100,—

3ª porzione.

3,1	2,8	2,1	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6
3,1	5,9	8,0	9,7	11,1	12,2	13,—	13,06
22,05	43,4	58,8	71,3	81,6	89,7	91,6	100,—

4ª porzione.

4,8	4,0	3,3	2,7	2,3	1,9	1,5	1,3
4,8	8,8	12,1	14,8	17,1	19,—	20,5	21,8
22,—	40,2	55,5	67,9	77,9	87,1	94,—	100,—

5ª porzione.

4,1	3,2	2,75	2,40	200,—	1,70	2,80
41,—	7,3	10,05	12,45	14,45	16,15	18,95
21,6	38,5	53,—	65,7	76,2	85,2	100,—

Per 100 di formaggio, acidità volatile alla distillazione cmc. 108.

ALLA CROSTA.

3,5	2,3	1,7	1,3	1,00	0,7	0,6	0,5
35,—	5,8	7,5	8,8	9,8	10,5	11,1	11,6
30,—	50,—	64,6	75,8	84,5	90,5	95,7	100,—
6,4	5,7	4,3	3,5	2,8	2,2	1,8	I,5
6,4	12,1	16,4	19,9	22,7	23,9	25,7	28.2
22,7	42,9	58,1	70,5	80,5	88,3	94,7	100, -
6,2	5,3	3,9	3,5	3,—	2,6	2,2	1,8
6,2	11,5	15,4	18,9	22,9	24,5	27,7	28,5
21,7	40,3	54,—	66,3	76,8	86,1	94,7	100,—
1,9	1,1	1,35	1,20	1,05	0,95	0,80	0,70
1,9	3,6	4,95	6,15	7,20	8,15	8,95	9,65
19,7	37,5	51,5	64,2	75,—	85,—	93,2	100,—

Per 100 di formaggio, acidità volatile alla distillazione cmc. 97,50.

*
* *

Che esistano dei bacilli i quali in vita strettamente anaerobica sono capaci di dare prodotti analoghi a quelli che si riscontrano costantemente nei formaggi maturi, lo proverebbero le seguenti ricerche fatte su due colture in latte datemi dal Rodella:

Coltura 2ª.

Azoto totale nei filtrato . . .	0,394
„ ammoniacale	0,126

Peso complessivo dei sali di bario degli acidi volatili di 500 cmc. di coltura gr. 2700

Contenuto centesimale in argento dei precipitati ottenuti con precipitazione frazionata:

46,43	48,38	48,53
49,40	48,27	48,00
48,33	48,06	48,50
48,70	48,33	49,00

Gi acidi volatili sono rappresentati da acido capronico quasi puro.

Coltura 3ª.

Azoto totale	0,364 %
„ ammoniacale	0,112 „

Contenuto centesimale in argento dei precipitati:

54,00	55,17
54,05	55,40
54,96	

Predomina l'acido butirrico.

***

Riassumendo le ricerche sopra descritte possiamo ritenere per certo:

1° Nel formaggio grana la maturazione è centrifuga;

2° Nei grana maturi la quantità di caseina solubilizzata è limitata;

3° La quantità di ammoniaca che si forma a spese della caseina solubile è considerevole: essa rappresenta una parte rilevante dell'azoto solubile;

4° Gli acidi volatili sono rappresentati da tracce di acidi superiori, dal capronico, dall'acetico, con prevalenza di butirrico;

5° Il grasso nel grana non subisce alterazioni sensiblli; non partecipa che in misura minima alla maturazione; l'ammoniaca non saponifica gli acidi volatili del grasso;

6° Anche nei provoloni la quantità di caseina attaccata è limitata ed a spese della caseina solubile, come nel grana, si formano quantità considerevoli di ammoniaca;

7° Nei provoloni maturi abbiamo la presenza di due acidi volatili: il capronico ed il butirrico; in questi formaggi come nei grana la maturazione è centrifuga.

RICERCHE SUL TENORE IN MAGNESIA NEI CEMENTI.

Nota di **A. Menin** *e* **P. De-Stefani**
letta nella seduta del 27 gennaio 1906.

Nello studio delle proprietà dei materiali idraulici, se non è dato all'analisi chimica lo stabilirne il vero valore, poichè essa non dà nozioni precise sopra le reciproche combinazioni dei diversi elementi, nullameno essa ci è guida preziosa nell'indagare che gli elementi stessi non abbiano a scostarsi troppo dai limiti generalmente ammessi, cosa di somma importanza per quei corpi che possono influire sinistramente sulla buona riuscita di un prodotto idraulico.

Fra le materie notoriamente nocive abbiamo, accanto all'acido solforico, alla calce libera, all'acqua e all'acido carbonico, la magnesia.

La domanda se calcari contenenti magnesia possano dare un cemento atto all'uso, fu più volte oggetto di lunghe discussioni.

Tralasciando di parlare degli studî anteriori, ricorderemo una pubblicazione di Erdmenger [1], seguita più tardi da interessanti lavori di R. Dyckerhoff [2] il quale, volendo studiare l'azione dannosa della magnesia nei cementi, causata dalla sua

---

[1] *Dingl. Polyt. Journ.*, N. 209, pag. 286.
[2] *Jahres Ber. d. Chem. Tecn.*, N. 7, 20, p. 830.

tardiva idratazione rispetto alla calce, dopo varie ed accurate esperienze, fatte con miscele di calcare dolomitico ed argilla, in modo d'ottenere diversa percentuale in magnesia e precisamente da 1,93 a 21,24, concludeva:

" Il 3 °/₀ di magnesia nei cementi Portland è certamente innocuo.

" Da quale limite in su la magnesia manifesti la sua azione dannosa, si potrà stabilire in seguito con altri lavori; si può dire però che la dilatazione originate nel cemento dal suo contenuto in magnesia, si manifesta tanto prima e tanto più evidentemente, col progressivo aumentare di essa.

" Nei cementi romani non disgregati sembra che un più elevato percentuale in magnesia non abbia a produrre azione nociva. "

Più tardi Dyckerhoff [1] stesso in altra sua Memoria asseriva che, se il 3-3,5 °/₀ di magnesia Portland non è nocivo, col 4 °/₀ si ha già un notevole deterioramento.

Notava però in un suo susseguente lavoro [2] come col variare dei rapporti tra argilla e calce un eguale contenuto in magnesia apparisse diversamente dannoso ed otteneva in fatto con cementi, in cui detto rapporto era di 1 : 2, 1 : 1,8, 1 : 1,6 col 17,8 °/₀ di magnesia risultati sconfortanti, mentre il prodotto coll'indice 1 : 1,2 dopo tre anni aveva una resistenza di kg. 15,6, e dopo quattro anni di kg. 14,1.

Spiegava il fatto coll'ammettere come, in causa del suo elevato contenuto in silice, il calcare che aveva prodotto il cemento del rapporto 1 : 1,2 non potè esser bruciato fino a rammollimento e quindi, per non aver raggiunto la magnesia la temperatura di fusione, non potè esercitare la sua dannosa influenza. Si comportava quindi detto cemento come i cementi romani nei quali, come dicemmo, si tollera una maggior percentuale in magnesia.

Le asserzioni del Dyckerhoff sono pienamente convalidate dal Frühling [3] secondo il quale, per un tenore di magnesia oltre al 4 °/₀. si ha un abbassamento nel punto di fusione ed un aumento invece per un elevato contenuto in silice.

In seguito a ciò, nello stesso anno 1892, apposita Commissione per ricerche del quantitativo tollerabile di magnesia nei cementi comunicava in Germania in pubblica adunanza che un contenuto del 5 °/₀ di detto corpo nei cementi cotti, stando alle

---

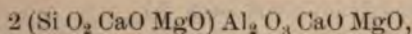
(1) *Jahres Ber. d. Chem. Tecn.*, N. 7, 21, p. 774.
(2) *Jahres Ber. d. Chem. Tecn.*, N. 7, 24, p. 734.
(3) *Stohmann Encycl*, N. 2, p. 455.

ricerche eseguite nel corso di due anni, dava pieno affidamento sulla bontà del materiale.

E di tale opinione è pure lo Schott, mentre altri, come F. Kawalewscky [1], attribuisce allo stato di combinazione degli elementi più che al contenuto in magnesia la deformazione degli impasti di cementi magnesiaci, e consiglia di passare direttamente le mattonelle dal forno al frantoio, umettarle con acqua secondo il loro grado di cottura e poi lasciar stagionare il prodotto ottenuto nei silos. Procedendo accuratamente nel modo suesposto, il succitato autore crede si possano ottenere buoni risultati anche con percentuale in magnesia dal 17 al 24.

Heyde e Schmid, e più tardi, nel 1899, Blaese [2], concludono, dopo varie esperienze che, oltre al ritenere perfettamente atto all'uso un cemento col 5 $^0/_0$ di magnesia, nel caso speciale di impasti magri, anche un contenuto dell'8 $^0/_0$ di MgO non riesce pericoloso per costruzioni.

Diremo da ultimo come Glassner, da prove eseguite con impasti di dolomite e caolino, secondo la formola

$$2\,(Si\,O_2\,CaO\,MgO)\,Al_2\,O_3\,CaO\,MgO,$$

deduca come la causa delle screpolature che si vengono a produrre nei cementi dipenda unicamente dalla magnesia contenuta allo stato libero.

Abbiamo voluto indagare se, tra le norme in uso nei vari Stati per lo smercio e controllo dei materiali idraulici, fosse fatta menzione anche del tenore tollerabile di MgO nei cementi.

Tra le norme prescritte ai fabbricanti russi, figura come limite più elevato per la magnesia il 3 $^0/_0$: nessuna prescrizione a questo riguardo vige per gli altri Stati. In Italia, nell'ultimo Congresso di Torino [3] del 1902, si discussero e stabilirono i metodi per la determinazione dei caratteri fisici e chimici degli agglomeramenti idraulici e si venne così a fissare una classificazione pei vari prodotti: risultò pertanto come limite massimo in $^0/_0$ di magnesia per tutti i materiali idraulici il 3.

Non possiamo per conto nostro permetterci seri apprezzamenti circa alla tolleranza del $^0/_0$ in magnesia nei Portland data, come già esponemmo, la disparità di opinioni sulle quali potranno eventualmente deliberare altri al prossimo Congresso in Roma. Diremo solo che il prof. Gianoli, in un suo articolo, apparso

---

[1] *Thon. Ind. Ztg.*, 1893, p. 576 e 1227.

[2] *Thon. Ztg.*, 1899, p. 710.

[3] *Atti del I Congresso di Chimica applicata.* — Torino, Vincenzo Bona, 1903.

nel 1894 sul giornale *L'Industria*, dopo accurato esame delle opinioni tecniche e delle norme che figurano nei Capitolati stranieri, riteneva fondata la prescrizione, secondo la quale sono da rifiutarsi i Portland con tenore di MgO superiore al 3 %. Crediamo però, confermando quanto vennero a dichiarare i succitati autori e riferendoci ad esperienze da noi stessi eseguite, di poter sollevare il dubbio se il limite fissato nel Congresso di Torino del 3 % di magnesia per gli altri prodotti idraulici all'infuori dei Portland possa o no essere aumentato.

Le roccie che servirono ai nostri studi provenivano da un giacimento di calcare magnesiaco nei pressi di Recoaro (Vicenza). Fu oggetto di lunga discussione e di tentativi costosi l'indagare se da detto pietrame potesse esser ricavato un buon prodotto idraulico.

La composizione delle roccie dei tre diversi punti del giacimento, presentava notevoli differenze nella percentuale dei vari elementi, mantenendosi però sempre sufficientemente elevato il contenuto in magnesia come risulta dalle analisi esposte alla pagina qui contro (vedi prospetto *A*).

Stando alla classificazione proposta dal Vicat, gli indici ottenuti farebbero ritenere atto per cementi a rapida il calcare con indice 0,76 (1,31 secondo Le-Chatelier), mentre il pietrame dei due campioni *B* ed *E* non potrebbe produrre che cementi magri.

Alla cottura delle roccie del 1° calcare fu provvisto anni or sono con apposito forno costruito sul luogo, ed attenendosi alle prescrizioni suggerite dai tecnici di eseguire l'operazione a moderato calore per circa sei ore, macinando poi finissimamente il prodotto ottenuto. Si asseriva che il cemento così ricavato, dopo conveniente stagionatura, impastato con molta acqua, era atto a sopportare un carico alla compressione di kg. 146 per cm². per cubi immersi nell'acqua per 7 giorni e di kg. 182 dopo 30 giorni.

Sfortunatamente non potemmo convalidare detti buoni risultati con nostre esperienze, e fummo costretti a limitare gli assaggi su impasti di vecchia data fornitici da persone interessate agli studî preliminari del giacimento. Ci pervennero così vari cubi risultanti da impasti e cotture eseguite in diverse epoche, e fu nostra cura, dietro concessione del prof. Sayno, di sottoporli alle prove di resistenza alla compressione, eseguendone poi le relative analisi.

Dallo specchietto qui contro esposto si può pertanto dedurre (vedi prospetto *B*):

La proporzione degli elementi si mantiene pressochè inva-

PROSPETTO *A*.

DENOMINAZIONE	Silice	Perdita al fuoco	Sesquiossidi di Fe e Al	Ossido di calcio	Ossido di magnesio	Solfato di calcio	Alcali e perdite	Indice secondo Vicat
Calcare di S. Quirico *A*	14,09	37,34	7,51	28,35	11,85	1,41	—	0,76
„ S. Bernardo Zona *B* . .	37,33	27,10	11,20	14,21	7,74	—	2,42	3,42
„ „ „ *E* . .	30,36	31,33	7,08	18,99	11,06	—	1,18	1,97

PROSPETTO *B*.

INDICAZIONE	Silice	Perdita al fuoco		Sesquiossidi Fe e Al	Ossido di calcio	Ossido di magnesio	Solfato di calcio	Alcali e resto	Indice $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	Resistenza Comp. kg. p. cm.²
		Acqua	Anidride Carbonica							
Impasto con sabbia 1902	Solub. 17,31 Sabb. 20,09	5,50	14,58	5,97	30,92	3,77	—	1,86	1,14	215
Id. 1897	19,86	18,67	11,87	6,26	34,86	5,91	1,97	0,60	1,33	230
Id. 1895	18,04	11,49	21,66	6,36	32,77	6,51	0,96	2,21	1,34	206
Id. 1902 (corretto con argilla) .	22,05	8,87	21,66	5,72	30,34	9,44	0,31	1,61	1,09	194
Id. 1902 (cemento puro)	15,09	17,06	17,17	7,12	29,89	13,65	—	0,02	1,34	684

riata in relazione al rapporto fra parti acide e basiche costituenti, le quali stanno entro i limiti di 1 : 1,14 e 1 : 1,34. Si avverte sempre una perdita rilevante all'arroventamento ed un corrispondente elevato percentuale in anidride carbonica, ciò che dimostra come la cottura del pietrame sia stata eseguita a moderato calore.

La resistenza alla compressione riferita al carico in kg. per cm². da un massimo di kg. 245 dato dal 1° cemento cotto nel 1902, in cui il °/₀ di magnesia è 3,77, discende a kg. 230 per il 2° cemento cotto col 5,91 di magnesia e s'abbassa poi a kg. 206, 194 e 84 per gli ultimi provini contenenti rispettivamente il 6,51, 9,44 e 13,65 di magnesia.

Considerando adunque l'età dei cubi da noi sottoposti alle prove di resistenza, se in linea generica non possiamo ritenere come straordinari i risultati ottenuti, poichè si sa come la resistenza offerta da un cemento vada aumentando e, raddoppiandosi dopo qualche anno, possiamo però asserire come colla cottura a moderato calore la magnesia non abbia esercitato nel prodotto la sua azione dannosa, tanto che possiamo ritenere il prodotto da noi studiato come discreto materiale idraulico ed atto a non subire alterazioni dopo vario tempo fino al limite 9,44 °/₀, mentre col 13,65 °/₀ di magnesia il carico sopportato è ben piccolo e si manifestano delle screpolature. Però dobbiamo constatare come essendo pur sempre nella media delle prime quattro esperienze soddisfacenti i risultati ottenuti, il massimo carico sia sopportato dal cemento col minor contenuto in magnesia, e si vada poi gradatamente diminuendo coll'aumentare della magnesia stessa. Uniformandoci alle vedute di Dyckerhoff, quantunque non si tratti nel nostro caso di cementi ottenuti con cottura a temperatura elevata, si può supporre però, data la costanza di rapporti tra parti acide e basiche, come l'elevato contenuto in silice possa aver giovato anche ai nostri cementi pei quali il modulo di idraulicità è compreso tra 1 : 1,14 e 1 : 1,34 non molto discosto quindi dalle prescrizioni date dal Dyckerhoff 1 : 1,2.

Concludendo, stando gli elementi idraulici nei rapporti da noi dati possiamo asserire di poter preparare da calcare simile al nostro Tipo *A*, a moderata cottura, prodotti discretamente buoni, pur giungendo col contenuto in magnesia fino a circa il 10 °/₀.

Abbiamo detto come a giudicare il calcare N. 1 si fosse provvisto con cotture sul luogo; noi pur non incoraggiati dai risultati analitici dei campioni di calcare *B*, *E* suesposti, abbiamo voluto praticamente assicurarci sulla riuscita del prodotto, acciò solleticati dalle asserzioni di Erdmenger e di Blaese.

Allo scopo venne eseguita nel laboratorio del Politecnico, servendoci d'un piccolo forno (fornitoci gentilmente dal nostro prof. cav. Luigi Gabba sempre disposto ad esserci utile), la cottura del pietrame delle due diverse località del giacimento. Alternammo gli strati del calcare ridotto in piccoli pezzi con antracite e si spinse la cottura al rosso vivo. Il prodotto bagnato e lasciato stagionare per oltre un mese, dopo accurata polverizzazione, in modo da ridurre a normale il residuo su staccio di 900, 2500 e 4900 maglie al cm²., diede i seguenti risultati alle prove di trazione e compressione per provini lasciati un giorno all'aria e 27 giorni sott'acqua.

Campione B — RESISTENZE.			Campione E — RESISTENZE.	
Peso	Trazione	Compressione	Peso	Trazione
gr. 165	Kg. 5 p. cm².	Kg. 74 p. cm².	Gr. 160	Kg. 5,5 p. cm².
„ 168	„ 8,5 „	„ 59 „	„ 160	„ 4,— „
„ 165	„ 7,0 „	„ 54 „	„ 160	„ 4,— „
„ 166	„ 6,5 „	„ 54 „	„ 160	„ 4,5 „
„ 165	„ 5,0 „	„ 51 „	„ 160	„ 5,— „
Med. gr. 166	Kg. 6,4 p. cm.²	Kg. 58,4 p. cm².	Gr. 160	Kg. 4,6 p. cm².

Dette resistenze potrebbero appena figurare per calce idraulica. Abbiamo sottoposto il prodotto agli assaggi di deformazione e potemmo dopo 27 giorni constatare che la superficie dei dischi non ha peranco presentato traccie di deformazione o screpolature. Riservandoci di pubblicare i risultati dei saggi di deformazione che nel caso nostro andrebbero differite almeno ad un anno, possiamo però fin d'ora dedurre dai risultati di queste esperienze che, se cementi idraulici non disprezzabili si possono ottenere da calcari dolomitici qualora si abbassi, secondo Dyckerhoff, il modulo d'idraulicità, non è però permesso scendere molto al di sotto del detto limite 1 : 1,2 da lui fissato senza detrimento nella resistenza e qualità del materiale.

Dal Laboratorio di Chimica Tecnologica
R. Istituto Tecnico Sup.ᵉ — Milano.

Elenco dei Soci

(1° maggio 1906).

A

	Data dell'ammissione
Abelli dott. **Modesto**, Fabbrica di dinamite Nobel, Avigliana (Torino)	*5 novembre 1898.*
Alciatore dott. **Antonio**, Laboratorio di chimica generale della R. Università, Genova	*23 novembre 1901.*
Amadeo Giuseppe, piazza Borromeo 8, Milano	*24 aprile 1897.*
Ambrosoli dott. **Giovan Battista**, Casarza Ligure	*18 aprile 1903.*
Amoretti ing. **Vittorio**, Pr. Umberto 7 *bis*, Milano	*6 novembre 1897.*
Anelli dott. **Giuseppe**, Laboratorio di chimica generale della R. Università, Pavia	*15 maggio 1895.*
Angeli prof. **Angelo**, Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università, Palermo	*5 giugno 1897.*
Appiani ing. **Giuseppe**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano	*23 febbraio 1895.*
Arata prof. **Pedro**, Laboratorio chimico municipale, Buenos Aires	*23 novembre 1895.*
Arrigoni Francesco, via Correggio 25, Milano	*23 febbraio 1895.*
Artini prof. **Ettore**, Museo Civico, Milano	*15 maggio 1895.*
Azimonti Lelio, Castellanza	*21 novembre 1903.*

B

Banfi prof. **Camillo**, Vimercate	*23 febbraio 1895.*
Baroni dott. **Giovanni**, Laboratorio di ricerche sulla seta, via Moscova 33, Milano	*8 marzo 1902.*
Barzanò ing. **Carlo**, via S. Andrea 6, Milano	*9 maggio 1896.*
Bassi Carlo, Stabilimento Biffi, via Tortona 37, Milano	*16 maggio 1895.*
Bassolini cav. **Edoardo**, corso Genova 50, Milano	*19 giugno 1897.*
Battaglia dott. **Luigi**, Fabbrica di concimi, Castellanza	*1 febbraio 1899.*
Belasio dott. **Riccardo**, Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano	*28 gennaio 1905.*
Bellandi Dante, chimico colorista, Seriate (Bergamo)	*7 aprile 1906*
Bellinzona ing. **Giuseppe**, via Gorini 14, Lodi	*5 giugno 1895.*
Belloni dott. **Cesare**, via Solferino 11, Milano	*23 febbraio 1895.*

Belloni dott. **Ernesto,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *16 maggio 1903.*
Bergonzi dott. **Cesare**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Bertarelli figli di Giuseppe (ditta), via S. Orsola 1, Milano . . . . *7 marzo 1896.*
Bertocchi dott. **Camillo,** Latteria Grün, Locate Triulzi . . . . *19 novembre 1898.*
Bertolio prof. **Sollmann,** Politecnico, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Bertoni dott. **Ercole,** Laboratorio chimico commerciale San José di Costa Rica (America Centrale) *3 dicembre 1904.*
Bertoni prof. **Giacomo,** Regia Accademia Navale, Livorno . . . . *23 febbraio 1895.*
Besana prof. **Carlo,** Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *23 febbraio 1895.*
Bianchi dott. **Arnaldo**, Laboratorio compartimentale delle Gabelle, via Melchiorre Gioja 3, Milano . *22 giugno 1901.*
Biffi dott. cav. **Antonio,** via Paleocapa 2, Milano . *23 febbraio 1895.*
Bigatti ing. **Carlo,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *2 marzo 1901.*
Biginelli dott. **Pietro,** Laboratori di Sanità, piazza Vittorio Emanuele 12, Roma . . . . *15 maggio 1895.*
Billitz ing. **Geza,** Latteria Grün, Locate Triulzi . *5 giugno 1895.*
Biscaro dott. **Giuseppe,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Bolis dott. **Aldo,** Stabilimento Fino, via Savona 50, Milano . . . . *16 marzo 1901.*
Bonazzi dott. **Fernando,** via Pietro Verri 14, Milano *3 dicembre 1904.*
Borlinetto dott. **Oreste,** Ospedale Militare, Torino . *13 gennaio 1900.*
Bordoni Angelo, Vetreria Bordoni, via Savona 27, Milano . . . . *5 giugno 1895.*
Bordoni ing. **Domenico,** Vetreria Bordoni, via Savona 27, Milano . . . . *5 giugno 1895.*
Bresciani dott. **Gius.,** R. Istituto Tecnico, Bergamo *27 maggio 1905.*
Bruni dott. prof. **Giuseppe,** Laboratorio di chimica generale, via Marsala 8, Milano . . . . *27 gennaio 1906.*
Burnazzi dott. **Tito,** Stazione Enologica Sperimentale, Asti . . . . *14 febbraio 1903.*
Buzzi prof. **Tullio,** R. Scuola di tessitura e tintoria, Prato . . . . *5 novembre 1898.*

C

Candia dott. **Camillo,** Scuola cantonale di commercio, Bellinzona . . . . *11 marzo 1899.*
Candiani dott. cav. **Ettore,** via Cesare da Sesto 12, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*

Candiani comm. **Gius.**, via Cesare da Sesto 12, Milano *5 giugno 1895.*
Cantù dott. **Francesco,** via S. Gerolamo 3, Milano . *23 febbraio 1895.*
Cappia Giuseppe, Società Italiana di tessuti stampati, Omegna . . . . *30 giugno 1900.*
Caravaggi dott. **Arturo,** Laboratorio di chimica generale, via Marsala 8, Milano . . . . *24 febbraio 1906.*
Carcano dott. **Luigi,** via Mario Pagano 12, Milano *10 aprile 1897.*
Carini ing. **Federico,** via Torchio 4, Milano . . . *23 febbraio 1895.*
Carrara prof. **Giacomo,** Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *22 febbraio 1902.*
Castoldi dott. **Arturo,** via Fiori Oscuri 13, Milano . *23 febbraio 1895.*
Cattadori dott. **Federico,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *28 gennaio 1906.*
Ceccarelli, Tedeschi e C., corso XXII Marzo 34, Milano *23 febbraio 1895.*
Cederna cav. **Antonio,** via Moscova 40, Milano . . *15 maggio 1895.*
Cederna Giulio, via Moscova 40, Milano . . . . *17 dicembre 1904.*
Cerletti dott. **Aldo,** Agenzia Enologica, corso Venezia 93, Milano . . . .
Chiari ing. **Torquato,** viale P. Garibaldi 6, Milano *10 marzo 1900.*
Chierichetti dott. **Guido,** fabbrica di margarina e stearina Chierichetti e C. di Milano, Rifredi (Firenze) . . . . *23 febbraio 1895.*
Chinali rag. **Attilio,** via Montebello 14, Milano . . *3 giugno 1899.*
Clerici dott. **Remo,** via S. Gerolamo 4, Milano . . *18 marzo 1905.*
Coffetti dott. **Giulio,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . . . .
Colombi dott. **Cesare,** Stabilimento Polenghi e Soci, Secugnago . . . . *14 ottobre 1895.*
Colombi dott. **Emilio,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *2 giugno 1899.*
Colombo Enea, via S. Croce 12, Milano . . . . . *5 novembre 1898.*
Colombo dott. **Guido,** Laboratorio di ricerche sulle sete, via Moscova 33, Milano . . . . *3 novembre 1900.*
Contardi dott. **Angelo,** Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *16 marzo 1901.*
Coppadoro dott. **Angelo,** Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 dicembre 1902.*
Corbellini Eugenio, via Brera 2, Milano . . . . *3 dicembre 1898.*
Corbetta dott. **Pietro,** Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Cornalba dott. **Gaetano,** Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *9 febbraio 1901.*
Craveri dott. **Giovanni,** ditta Soldati, Craveri, Tagliabue e C., calle Victoria 2601, Buenos Aires *18 novembre 1899.*
Crippa dott. **Carlo,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *10 gennaio 1903.*
Curletti Pietro, via Brisa 3, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*

D

De Angeli comm. **Ernesto,** senatore, stabilimento alla Maddalena, Milano . . . . *15 maggio 1895.*
Decio ing. **Giulio,** via S. Agnese 5, Milano . . . *15 maggio 1895.*
De Gaspari dott. **Ausonio,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *2 marzo 1901.*
De Giorgis dott. **Pietro,** Scuola Gallini, Voghera . . *11 febbraio 1905.*
Del Bianco dott. **Attilio,** Stearineria, Rifredi (Firenze) *23 febbraio 1895.*
Dellepiane Franco, Novi Ligure . . . .
Demarziani dott. **Emilio,** ditta Paganini, Villani & C., via Bramante 49, Milano . . . . *19 maggio 1900.*
De Micheli Pietro, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa . . . . *28 gennaio 1905.*
De Stefani dott. **Pio,** via Boccaccio 35, Milano . . *27 marzo 1905.*
De Strens ing. **Emilio,** per la ditta Babcock & Wilcox, via Dante 4, Milano . . . . *29 gennaio 1900.*
De Vecchi dott. **Augusto,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *11 febbraio 1905.*
De Vecchi Pellati dott. **Nicola,** Cartiera V. Valvassori Franco, Lanzo Torinese . . . . *23 febbraio 1895.*
Di Nola dott. **Ettore,** via S. Antonio 43, Pisa . . *22 giugno 1901.*
Dupont Francesco, ing. chimiste 96, rue d'Hauteville, Paris X^e^ . . . . *1 novembre 1899.*

E

Eisentraeger Guglielmo, via Gesù 4, Milano . . . *3 dicembre 1898.*
Erba dott. **Ulisse,** piazza Buonarroti 21, Milano . . *20 giugno 1896.*

F

Fachini dott. **Stefano,** Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *3 dicembre 1898.*
Ferrari dott. **Mario,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *14 dicembre 1901.*
Fino Carlo, Fabbrica di concimi e panelli di sanguemelassa Carlo e Silvio Fino, v. Savona 50, Milano *9 febbraio 1896.*
Fino dott. prof. **Vincenzo,** Scuola Cavour, via Arsenale 36, Torino . . . . *5 novembre 1898.*
Foà Piccoli dottoressa **Jone,** vico Medina 9, Napoli *2 marzo 1901.*
Fornara dott. **Cesare,** Stamperia Lombarda, Novara *17 dicembre 1904.*
Franzoni dott. **Carlo,** Società Elettro chimica, Torre dei Passeri (Teramo) . . . . *23 febbraio 1895.*
Fratelli Körting, Portoni P. Nuova, Milano . . . *15 maggio 1895.*
Frigerio dott. **Francesco,** p. S. Giovanni in Conca 2, Milano . . . . *16 marzo 1901.*

Frigerio dott. **Marco,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Frizzi dott. **Riccardo,** corso Concordia 16, Milano *5 giugno 1897.*
Funaro prof. **Angiolo,** del Laboratorio chimico municipale, p. Magenta 2, Livorno . . . . *23 novembre 1901.*

G

Gabba prof. dott. cav. uff. **Luigi,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . *23 febbraio 1895.*
Gaggi dott. **Carlo,** via S. Tomaso 3, Milano . . . *30 giugno 1900.*
Galli dott. **Enrico,** Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano . . . . *22 dicembre 1902.*
Ganassini prof. **Domenico,** Istituto di chimica farmaceutica, Pavia . . . . *10 novembre 1901.*
Garbagnati dott. **Giacomo,** Monza . . . . *18 novembre 1905*
Gianoli prof. **Giuseppe,** via Lentasio 1, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Gigli ing. **Giglio,** via Santa Maria 20, Pisa . . . *18 dicembre 1897.*
Gigli dott. **Torquato,** via S. Maria 20, Pisa . . . *23 febbraio 1895.*
Ginoulhiac dott. **Eugenio,** via Pontaccio 14, Milano *27 gennaio 1906.*
Gionzo Carlo, via Circo 12, Milano . . . . *25 marzo 1899.*
Giulini dott. **Angelo,** corso S. Celso 5, Milano . . *8 aprile 1899.*
Gonano dott. **Ippolito,** via Vincenzo Monti 50, Milano. *16 maggio 1903.*
Gonzales ing. **Tito,** via Guastalla 5, Milano . . . *26 gennaio 1896.*
Gorni dott. **Felice,** Università, Ferrara . . . . . *22 giugno 1901.*
Grimaldi dott. **Carlo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, Venezia . . . . *1 dicembre 1900.*
Guareschi cav. prof. **Icilio,** Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università, Torino . . . . *5 giugno 1895.*
Guidorizzi dott. **Arturo,** viale Vittoria 34, Milano . *24 giugno 1905.*

H

Hannau prof. **Camillo,** Museo commerciale, piazza Mercanti 5, Milano . . . . *5 dicembre 1896.*
Helmann Enrico e **C.,** via G. Castiglia 26, Milano . *8 aprile 1899.*
Hoepli comm. **Ulrico,** Galleria De Cristoforis, Milano *19 giugno 1897.*

K

Kahn Aron, fabbrica di carte fotografiche, via Giuseppe Sirtori 5, Milano . . . . *5 novembre 1898.*
Körner prof. dott. cav. uff. **Guglielmo,** Laboratorio di chimica organica, della R. Scuola superiore di agricoltura, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*

I

Inverni dott. **Carlo,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novemb. 1905.*

L

Landolt dott. **Luigi,** Fabbrica di concimi Vogel, Bovisa (Milano) . . . . *15 maggio 1895.*
Lepetit, Dollfus e **Gansser** (ditta), via Rosolino Pilo 2, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Lepetit cav. **Roberto,** Garessio (Cuneo) . . . . . *5 febbraio 1898.*
Lepetit dott. cav. **Roberto,** Fabbrica di colori, Garessio (Cuneo) . . . . *23 novembre 1895.*
Levi dott. **Camillo,** Laboratorio per le esperienze sulla carta, piazza Cavour 4, Milano . . . . *3 novembre 1900.*
Livraghi Angelo, via Milazzo 6, Milano . . . . . *28 gennaio 1905.*
Locatelli dott. **Mario,** via XX Settembre 24, Milano *14 febbraio 1903.*
Loi dott. **Domenico,** via F. Cavallotti 2, Milano . . *19 novembre 1900.*
Longhi dott. **Achille,** Acciaierie italiane di Bolzaneto, via Balbi 38-39, Genova . . . . *17 novembre 1900.*
Lucchini dott. **Virginio,** Reale Farmacia Pellegatta, piazza Roma 2, Monza . . . . *17 novembre 1900.*
Lucini dott. **Nino,** corso Indipendenza 1, Milano . *15 aprile 1905.*
Lustig dott. **Giuseppe,** via Spiga 25, Milano . . . *22 gennaio 1898.*
Luxardo prof. cav. **Ottorino,** R. Istituto tecnico, Venezia . . . . *23 febbraio 1895.*
Luzzatto cav. **Cesare,** foro Bonaparte 65, Milano . *15 maggio 1895.*

M

Maderna dott. **Gaetano,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . . . *20 dicembre 1905.*
Magni cav. **Magno,** Fabbrica di concimi chimici, Vicenza . . . . *21 marzo 1903.*
Magri dott. **Giuseppe,** R. Università, Pisa . . . . *18 novembre 1905.*
Majna dott. **Giuseppe,** Farmacia dell'Ospedale Civile, Alessandria . . . . *16 dicembre 1899.*
Malerba dott. **Onorato,** Fabbrica di candele e saponi Berselli e C., via Bossi 2, Milano . . . *23 febbraio 1895.*
Manzoni dott. **Enrico,** via S. Paolo 11, Milano . . *19 giugno 1897.*
Mapelli Emilio, via Caradosso 12, Milano . . . . *1 dicembre 1900.*
Maraschini dott. **Ferdinando,** via Fieno 3, Milano . *28 gennaio 1905.*
Mari ing. **Giovanni,** Società Italiana degli alcools, via Arena 21, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Martignoni, Mela e C. (ditta), piazza S. Marcellino 6-5, Genova . . . . *18 novembre 1899.*
Masera dott. **Ercole,** viale P. Garibaldi 14, Milano. *18 novembre 1905.*
Masserano dott. **Guido,** Miniere di Monteponi, Sardegna . . . . *11 maggio 1901.*
Mazzaron dott. **Giuseppe,** Laboratorio chimico municipale, Vicenza . . . . *8 aprile 1899.*

Mazzetti ing. cav. **Lodovico**, via Solferino 20, Milano *4 dicembre 1897.*
Mazzucchelli ing. **Vittorio**, via A. Saffi 17, Milano *18 dicembre 1897.*
Mendini dott. **Achille**, corso P. Romana 64, Milano *5 giugno 1895.*
Menin dott. **Alfredo**, via Boccaccio 35, Milano . . *27 febbraio 1904.*
Menozzi prof. cav. **Angelo**, Laboratorio di chimica agraria e Stazione agraria sperimentale, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Meyer Max, Colorificio ital.°, via S. Cristoforo, Milano *5 giugno 1895.*
Misani prof. **Davide**, R. Istituto tecnico, via Capre 5, Cremona . . . . *23 febbraio 1895.*
Molinari prof. **Ettore**, Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri, via S. Marta 18, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Monforte Ferrario Riccardo, via Moscova 54, Milano *26 giugno 1900.*
Montemartini dott. **Clementino**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . . *22 dicembre 1902.*
Monti dott. **Carlo**, Cotonificio Borghi, Varano . . *22 dicembre 1902.*
Morelli Ugo, via Boccaccio 21, Milano . . . . . *16 dicembre 1905.*
Mori Arnaldo, via Lazzaro Palazzi 4, Milano . . . *31 gennaio 1903.*
Moro Alfonso, via S. Simpliciano 2, Milano . . . *30 marzo 1901.*
Morselli dott. **Giovanni**, Stabilimento Carlo Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *22 marzo 1902.*
Mottana Eugenio, Tintoria A. Cederna e C., via Aurelio Saffi 26, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Mrach ing. **Adolfo**, Stabilimento Pirelli, Ponte Seveso, Milano . . . . *19 febbraio 1898.*
Muraro dott. **Francesco**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *25 febbraio 1905.*

N

Namias cav. prof. **Rodolfo**, via Malpighi 3, Milano . *25 aprile 1896.*
Nardi Ugo, Stabilimento C. Erba, Dergano . . . . *25 febbraio 1899.*
Nasini prof. **Raffaello**, R. Università, Padova . . . *5 dicembre 1896.*
Negri prof. **Camillo**, R. Istituto tecnico, Verona . *10 aprile 1897.*

O

Omati Libero, Stabilimento Biancardi, Calvi e C., via Tortona 28, Milano . . . . *25 gennaio 1902.*
Orefici ing. **Oscar**, corso Umberto I, Napoli . . . *19 dicembre 1903.*
Ortoleva prof. **Giovanni**, R. Istituto tecnico Carlo Cattaneo, piazza Mentana, Milano . . . . . *3 dicembre 1904.*

P

Pagani dott. **Flaminio**, Stabilimento Migone corso Buenos Aires, Milano . . . . *25 aprile 1896.*
Pagani dott. **Mario**, via Castelnuovo 7, Como . . *6 febbraio 1904.*

Paganini, Villani e C., Società pel commercio di coloniali, droghe e medic., v. Leopardi 15, Milano *20 giugno 1896.*
Parenti dott. **Carlo,** Acciaierie, Sestri Ponente . . *18 aprile 1903.*
Parmeggiani dott. **Aurelio,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *3 dicembre 1904.*
Parodi Delfino ing. **Leopoldo,** Fabbrica nazionale degli Alcools, Savona . . . . *19 maggio 1900.*
Pasini dot. **Piero**, R. Stazione agraria, Udine. . . *6 giugno 1896.*
Pasqualini prof. cav. uff. **Alessandro,** R. Stazione agraria, Forlì . . . . *6 giugno 1897.*
Pasqualis prof. **Giusto,** Istituto bacologico, Vittorio Veneto . . . . *19 dicembre 1896.*
Pastori ing. **Cleto,** Manifattura Pastori, via Tortona 40, Milano . . . . *19 novembre 1904.*
Paternò prof. **Emanuele,** senatore del Regno, via Nazionale 13, Roma . . . . *22 aprile 1899.*
Pavesi dott. **Vittorio,** Laborat. Municipale, Piacenza *27 gennaio 1900.*
Pellegrini dott. **Luigi**, via Senato 8-A., Milano . . *6 febbraio 1904.*
Pellizza dott. **Arturo**, viale Volta 11, Milano . . *16 maggio 1903*
Perelli ing. **Guido**, Associazione utenti caldaie a vapore, via Cappuccio 14, Milano . . . . . *5 aprile 1902.*
Pessina dott. **Giuseppe,** Farmacia dell'Ospedale Maggiore, Milano . . . . *5 giugno 1896.*
Pettazzi dott. **Ubaldo,** Laboratorio di Chimica Agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *27 giugno 1903.*
Piccinini dott. **Prassitele,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novembre 1905.*
Pigorini dott. **Pio**, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *8 gennaio 1898.*
Piutti prof. **Arnaldo,** R. Università, Napoli . . . *18 novembre 1899.*
Pollacci prof. comm. **Egidio**, Labor. di chimica farmaceutica e tossicologica nella R. Università, Pavia *23 febbraio 1895.*
Ponci cav. dott. **Luigi,** R. Istituto tecnico, Como . *23 febbraio 1895.*
Pozzoli dott. **Arturo,** Laboratorio di Chimica Agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *3 dicembre 1904.*
Prada rag. **Demetrio,** via Fontana 16, Milano . . *25 aprile 1896.*
Preiser Ermanno, Ditta Preiser e C., via Lazzaretto 14, Milano . . . . *18 dicembre 1897.*
Prosio dott. **Pietro,** bastioni P. Volta 16, Milano . *23 gennaio 1904.*
Puerari dott. **Giovanni,** via Stazione 1, Cremona . . . *15 maggio 1895.*
Purgotti dott. **Attilio,** Orto botanico, R. Università, Pavia . . . . *15 maggio 1895.*

R

Radice dott. **Giosuè,** corso Garibaldi 2, Milano . . *14 maggio 1898.*
Ravizza Vittore, corso S. Celso 2, Milano . . . . *3 dicembre 1899.*
Redaelli ing. **Guido**, bastioni P. Vittoria 3, Milano *7 maggio 1904.*

Redaelli ing. **Pietro**, Lecco . . . . *13 novembre 1898.*
Remondini dott. **Giuseppe**, via Ariosto 29, Milano *23 febbraio 1895.*
Repanai prof. **Gino**, Scuola agraria Gallini, Voghera *25 febbraio 1899.*
Richard cav. **Augusto**, corso Venezia 52, Milano . *5 giugno 1895.*
Riva dott. **Eugenio**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *9 febbraio 1896.*
Rodatz dott. **Paolo**, Fabbrica di concimi, Vercelli . *5 giugno 1895.*
Romagnoli dott. **Achille**, via Pontaccio 19, Milano . *23 febbraio 1895.*
Rosina Guido, Caffè Sbodio, Como . . . . *18 giugno 1904.*
Rossi dott. **Carlo**, Legnano . . . . *5 dicembre 1903.*
Rossi dott. **Giulio**, via Palestro 2, Milano . . . . *31 gennaio 1895.*
Rota prof. **Giovanni Angelo**, Sondrio . . . . . . *19 dicembre 1896.*
Rotondi ing. cav. prof. **Ermenegildo**, Museo industriale, Torino . . . . *26 gennaio 1896.*
Rotondi ing. **Pietro**, Paderno Dugnano . . . . . *6 giugno 1896.*
Roveda Giovanni Battista, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novembre 1895.*
Rusconi Mario, Tintoria Rusconi viale P. Romana, Milano . . . . *25 aprile 1896*

S

Sala Virginio, Saronno . . . .
Salmoiraghi ing. **Francesco**, p. Castello 17, Milano *7 marzo 1896.*
Sarti dott. **Vittorio**, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *28 gennaio 1905.*
Schiaparelli dott. **Emilio**, via Fatebenefratelli 7, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Seassaro dott. **Emilio**, Oleificio Pavese, Pavia . . *14 gennaio 1905.*
Sessa cav. **Antonio**, via Borgonuovo 14, Milano . . *15 maggio 1895.*
Sessa Enrico, via Borgonuovo 14, Milano . . . . *15 maggio 1895.*
Severini dott. **Ferruccio**, Como . . . . *18 novembre 1899.*
Sismondi ing. **Alfredo**, Oleificio pavese, Pavia . . *22 dicembre 1902.*
Sizzo dott. **Neri**, via Petrella 14, Milano . . . . *7 maggio 1904.*
Soncini dott. **Emilio**, via A. Appiani 15, Milano . *14 gennaio 1905.*
Spasciani ing. **Mesmer**, Vetreria lombarda, via Savona 63, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Spica prof. **Pietro**, R. Università, Padova . . . . *27 novembre 1900.*
Sprealico Pompeo, via Lazzaro Palazzi 6, Milano . *23 febbraio 1895.*
Squassi Felice di **Odoardo**, via Amedei 13, Milano *18 dicembre 1897.*
Stella dott. cav. **Gustavo**, Primo Sindacato agrario cooperativo, piazza Fontana 2, Milano . . . *15 maggio 1895.*
Stoppani dott. **Ermenegildo**, Vicenza . . . . . . *23 febbraio 1895.*

T

Tarlarini ing. **Carlo**, stabilimento De Angeli, alla Maddalena, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Tellera dott. **Giacomo**, viale P. Lodovica 47, Milano *15 maggio 1895.*

Tobler dott. **Oscar,** Agnano (Pisa) . . . . *27 gennaio 1900.*
Tomarchio dott. **Giuseppe,** via Bombrini 10, Sampierdarena . . . . *22 marzo 1902.*
Tondani Carlo, Steinheitstrasse 10-III, Monaco . . *7 maggio 1904.*
Tornani dott. **Ercole,** via S. Marta 18, Milano. . . . *10 febbraio 1906.*
Torrini dott. **Ugo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, Milano . . . . *14 febbraio 1900.*
Trabattoni dott. **Enrico,** via S. Ambrogio 4, Milano *16 maggio 1903.*
Traffi prof. **Ferruccio,** Scuola di commercio, Venezia *11 maggio 1901.*
Turco dott. **Giacomo,** via Marsala 6, Milano . . . *14 febbraio 1903.*

U

Usiglio dott. **Angelo,** corso P. Nuova, 36, Milano . *7 gennaio 1899.*

V

Vandone Gianfranco, Codigoro (Ferrara) . . . . *3 giugno 1899.*
Vanossi ing. **Lorenzo,** via Pr. Umberto 8, Milano . *23 novembre 1895.*
Vanzetti dott. **Lino,** Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *27 gennaio 1900.*
Venturini Vittorio, via Leopardi 7, Milano . . . *11 marzo 1899.*
Vigevano dott. **Egidio,** via Pindemonte 1, Milano . *21 marzo 1896.*
Villavecchia prof. **Vittorio,** Laboratorio centrale delle Gabelle, piazza Mastai, Roma . . . . . *5 novembre 1898.*
Visconti di Modrone conte **Giuseppe,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *17 dicembre 1904.*
Vitali prof. **Dioscoride,** R. Università, Bologna . . *16 dicembre 1899.*
Vitali prof. **Guido,** Cartiera di Maslianico, Como . *25 aprile 1896.*
Vogel ing. **Luigi,** via Cusani 5, Milano . . . . . *25 aprile 1896.*
Volpato dott. **Giacinto,** via Larga 6, Milano . . . *24 marzo 1906.*

W

Wagner dott. **Edoardo,** via Bassano Porrone 6, Milano *28 giugno 1902.*

Z

Zambelletti dott. **Leopoldo,** piazza S. Carlo, Milano *23 febbraio 1896.*
Zamboni Cesare, Società Italiana per la fabbricazione del Cemento Portland Zamboni, Stock e C., Spalato (Dalmazia) . . . . *22 marzo 1902.*
Zanoni ing. **Augusto,** via Orefici 2, Milano . . . *9 aprile 1894.*
Zanotti prof. **Venturo,** Fabbr. di concimi, Treviglio *4 dicembre 1897.*
Zappa dott. **Ettore,** corso Buenos Aires 3, Milano . *23 febbraio 1895.*
Zavaritt dott. **Giulio,** Consorzio agrario, Bergamo . *4 luglio 1896.*
Zecchini prof. **Filippo,** R. Istituto Tecnico, Pavia . *11 maggio 1901.*
Zecchini prof. ing. cav. **Mario,** R. Stazione sperimentale agraria, via Ormea 47, Torino. . . . *4 luglio 1896.*
Zenoni dott. **Menotti,** chimico-farmacista, Monza . *23 febbraio 1895.*
Zironi dott. **Cesare,** via Cernaia 11, Milano . . . *23 febbraio 1895.*

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 13 gennaio 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio - Parte IV.

Presidenza del prof. Gabba. Aperta la seduta, viene proclamato socio il dott. Giulio Coffetti di Milano e vengono presentate le domande a soci dei signori dott. Eugenio Ginoulhiac, dott. Giuseppe Bruni di Milano e dott. Piero Seassaro di Pavia; dopo di che il Presidente dà la parola al dott. Muraro che legge la relazione sulla parte IV del lavoro della Commissione pei prodotti puri per analisi.

Seduta del 27 gennaio 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° G. Cornalba: Ricerche sulla maturazione dei formaggi — 3° Menin e De Stefani: Ricerche sul tenore della magnesia nei cementi — 4° Menin e De Stefani: Studio di un giacimento di calcare atto alla produzione di cementi — 5° Richiesta del Collegio dei periti pel Concorso della Società Chimica alla compilazione di tariffe per le perizie.

Presidenza del prof. Gabba. Aperta la seduta, vengono proclamati soci il prof. Giuseppe Bruni, il dott. Piero Seassaro e il dott. Eugenio Ginoulhiac, e viene presentata la domanda a socio del dott. Ercole Tornani; in seguito il Presidente dà la parola al dott. Cornalba, che legge la sua nota sulla maturazione dei formaggi, e poi al dott. Menin che comunica i risultati delle ricerche fatte in unione al dott. De Stefani sugli argomenti portati all'ordine del giorno.

Sulla richiesta del Collegio dei periti pel concorso della Società Chimica alla compilazione di tariffe per le perizie dà schiarimenti il prof. Menozzi:

Si è testè costituito un Collegio di periti che comprende persone competenti nei diversi rami. Scopo del Collegio è di formare un ruolo

di periti per la Camera di commercio e per l'Autorità giudiziaria e di compilare una tariffa per le perizie comuni, cercando di provocare possibilmente dei provvedimenti per elevare la tariffa attuale per le perizie giudiziarie e anche per togliere, se è possibile, l'inconveniente di due perizie contradditorie. Per quanto riguarda la tariffa, il Consiglio del Collegio ha delegato alcune persone per mettersi d'accordo colle associazioni esistenti. Per la Società Chimica vennero incaricati i professori Menozzi e Namias.

Il Presidente approva l'iniziativa del Collegio e, accogliendo la proposta dell'assemblea, nominerà una Commissione che si metterà d'accordo coi professori Menozzi e Namias. Infine il prof. Menozzi legge una lettera dell'ing. Dupont di Parigi, preannunciante l'arrivo a Milano dei congressisti francesi pel 19 aprile e dimostrante il desiderio di fare in quella circostanza, nella Sede della Società, la conoscenza dei chimici milanesi. Il Presidente e l'Assemblea accolgono di buon grado l'idea del Dupont, incaricano il prof. Menozzi di ringraziare intanto il Dupont, riservandosi di concretare il modo per degnamente ricevere gli ospiti.

Seduta del 10 febbraio 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° Molinari e Soncini: Sulla costituzione dell'acido oleico.

In assenza del prof. Koerner e del prof. Gabba, e dovendo il prof. Molinari riferire nella seduta, presiede il prof. Menozzi.

Viene proclamato socio il dott. Tornani e presentata la domanda del dott. Caravaggi. Il Presidente comunica che a far parte della Commissione per la compilazione della tariffa pel Collegio dei periti vennero chiamati, oltre ai professori Menozzi e Namias del Collegio, i signori: dott. Biscaro, prof. Gianoli, prof. Molinari e dott. Romagnoli; dopo di che dà la parola al prof. Molinari che riassume le ricerche fatte in unione al dott. Soncini: Sulla costituzione dell'acido oleico. Infine, il Presidente legge la lettera che ha spedito all'ing. Dupont di Parigi in risposta a quella comunicata nell'ultima seduta, e informa l'Assemblea sopra una questione che si agita da lungo, nel campo chimico-agrario sulla finezza degli zolfi e dei solfi ramati, questione che ha spinto la Federazione ad indire un Concorso a premio internazionale per un metodo semplice e facile di determinazione. Sul Concorso ha riferito una Commissione nominata dall'Accademia dei Lincei, riserbando di dare un giudizio definitivo dopo un opportuno controllo dei metodi proposti dai concorrenti. Per intanto si sono meglio precisati nei metodi ufficiali le norme da seguirsi col metodo Chancel. Si interessano dell'argomento e presentano in proposito osservazioni interessanti il prof. Molinari, il prof. Gianoli e il prof. Bruni. Infine il prof. Gianoli, a nome della Commissione per gli studi sulla seta, presenta un opuscolo sullo sfilacciarsi delle sete tinte.

Seduta del 24 febbraio 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° Relazione della Commissione incaricata di fissare le tariffe pel Collegio dei periti.

Presidenza del prof. Molinari, vicepresidente. Letto il verbale della precedente seduta e proclamato socio il dott. Caravaggi, il Presidente informa che la Commissione nominata per la compilazione di un catalogo delle industrie chimiche italiane ha iniziato i lavori e spera di riuscire nel suo intento. Il dott. Romagnoli legge la conclusione della Commissione nominata coll'incarico di formulare delle proposte circa la tariffa per le perizie extragiudiziarie. Queste conclusioni sono:

1° Fa voti perchè l'onorario dei periti chimici sia equiparato a quello degli altri professionisti e precisamente a quello stabilito degli ingegneri e medici, ed in ogni caso non sia inferiore a L. 5 per ogni vacazione di un'ora, se nel luogo di residenza, e di L. 8 se fuori della residenza.

Il numero delle vacazioni consumate in un giorno non potrà essere di oltre 8.

2° Per le perizie che richiedono ricerche chimiche sperimentali, il perito esporrà, oltre l'onorario, un'indennità di laboratorio corrispondente alle spese incontrate.

3° Ove insorgessero contestazioni sull'ammontare della specifica, la liquidazione verrà demandata ad un Comitato composto di industriali e di chimici designati dalla Camera di Commercio e dalla Società Chimica.

4° Le parti che richiederanno il giudizio di questo Comitato, al quale è deferita la liquidazione dell'ammontare della perizia, dovranno pagare una tassa fissa di L. 20, più, per la parte soccombente, il 10 per cento sulla somma liquidata, ammontare che sarà devoluto come indennizzo ai membri della Commissione.

Le conclusioni della Commissione sollevano un po' di discussione fra il prof. Namias, il prof. Gianoli, il dott. Stella, l'ing. Ceccarelli e il Presidente.

Il prof. Namias dà schiarimenti sulle proposte della Commissione che non possono essere definitive, ma suscettibili di modificazioni a seconda delle proposte delle altre associazioni e specialmente del Collegio degli Ingegneri.

Il prof. Gianoli non crede dignitoso per la Società il fare delle proposte concrete; ha firmata la relazione per rispondere ad una richiesta fatta alla Commissione, ma non crede che convenga all'Assemblea di fare dei voti e fissare delle cifre; il dott. Stella conviene col prof. Gianoli.

Il Presidente propone di aderire semplicemente alle proposte della Commissione, oppure di fare una questione più generale, prendendo in considerazione anche le perizie giudiziarie. Il prof. Gianoli non crede

ora opportuno abbinare le due questioni, dovendo la Commissione rispondere a una richiesta precisa della Camera di Commercio. Crede convenga dare alla Commissione carta bianca, perchè prenda deliberazione definitiva in accordo colle proposte che faranno le altre associazioni.

Dopo alcune osservazioni del prof. Namias sugli scopi del Collegio dei periti e sulle richieste della Camera di Commercio per la compilazione di un ruolo di periti e di una tariffa uniforme, si approva di dare incarico ai professori Menozzi e Namias, membri della Commissione e delegati del Collegio, di risolvere la questione.

In seguito il prof. Gianoli sottopone alla Presidenza alcune proposte in relazione alla visita che faranno a Milano i congressisti francesi. Dopo alcune osservazioni del prof. Gabba, del prof. Carrara, del professore Namias, dell'ing. Carini e del Presidente, si rimanda la chiusura ad un'altra seduta, non essendo ancora pervenuta la risposta del Dupont e non conoscendo ancora la deliberazione che prenderà la Presidenza.

Infine, il prof. Gabba riferisce sul lavoro finora compiuto dal Comitato regionale lombardo per la raccolta dei fondi pel Congresso di Roma.

La somma raccolta finora ammonta a L. 21.865.

Seduta del 10 marzo 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° G. Tomarchio: L'industria dell'olio di lino in Italia — 3° Consuntivo 1905 e Preventivo 1906.

Presiede il prof. Koerner. Letto il verbale della precedente seduta e presentata la domanda del dott. Giacinto Volpato di Milano, il segretario, in assenza dell'autore, legge la nota sull'industria dell'olio di lino in Italia. Alle comunicazioni del dott. Tomarchio, il dott Gianoli, dopo di essersi congratulato per l'importanza del lavoro, fa alcune osservazioni ed aggiunte che, per invito del Presidente, verranno comunicate all'autore.

Prima di passare alla presentazione del bilancio, il Presidente ricorda il prof. Tullio Brugnatelli, morto a Pavia il 15 febbraio. Non potendo intervenire personalmente ai funerali, il Presidente ha spedito alla famiglia un telegramma di condoglianza, e si riserva anche di parlare più diffusamente dell'estinto in altra circostanza.

Vengono presentati il Consuntivo 1905 e il Preventivo 1906, riassunti e chiariti dal Presidente nei loro punti principali. I due bilanci vengono approvati.

A proposito delle spese impostate per la stampa dell'*Annuario*, il prof. Namias domanda che vengano prese in considerazione alcune proposte: 1° che si cambi il titolo di *Annuario* in quello più rispondente di Bollettino o di Rendiconti; 2° che nell'Annuario o nei Rendiconti siano pubblicate, senza esser lette in seduta, le piccole note che, per la loro estensione o per la loro natura, non possono avere la pretesa di una ordinaria comunicazione originale; 3° che siano even-

tualmente levate le recensioni bibliografiche. Il Presidente è d'accordo col prof. Namias per la prima proposta, ma non è dello stesso parere per la seconda; il prof. Gabba è pure d'accordo nel cambiare il titolo, ma non nella seconda proposta, ed è contrario anche al levare le recensioni bibliografiche.

Il cav. Cederna fa pure una proposta analoga a quella fatta dal prof. Namias, per quanto riguarda le comunicazioni dei soci. Il professore Artini è un po' per l'una e un po' per l'altra proposta, e cioè vorrebbe la comunicazione orale preventiva per le memorie originali, e un notiziario per quelle relazioni di fatto in cui non c'entra il parere dell'autore.

L'argomento essendo molto importante, prima di prendere decicisioni, dopo osservazioni del prof. Gianoli e dell'ing. Carini e dietro proposta del prof. Menozzi, si vota di mettere all'ordine del giorno della prossima seduta la proposta del prof. Namias.

Prima di chiudere la seduta, il prof. Menozzi richiama l'attenzione dei soci su alcune lacune della nuova legge per combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini e specialmente sull'uso dell'enocianina e sui vinelli, e invita la Presidenza perchè la questione sia posta in discussione della prossima seduta, nell'intento di provocare dall'Autorità competente dei provvedimenti che rendano più sicura e più facile l'applicazione della legge.

Seduta del 24 marzo 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° E. Belloni: Sulla presenza del borneol nell'essenza di gemma di *Pinus Maritima* — 3° Proposta di modificazioni all'Annuario — 4° Intorno alla nuova legge per combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini.

Presiede il prof. Gabba, il quale manda innanzi tutto un saluto al prof. Zecchini, venuto appositamente da Torino per prendere parte alla discussione sulla nuova legge sui vini. Letto il verbale della seduta precedente, viene proclamato socio il dott. Giacinto Volpato e presentata la domanda del signor Dante Bellandi, di Seriate; dopo di che il dott. Belloni riassume le sue ricerche sul borneol nell'essenza di gemme di pino.

Sulle modificazioni all'Annuario si mettono in discussione le proposte avanzate dal prof. Namias nella precedente seduta: 1° che si cambi il titolo di Annuario in quello di Rendiconti o meglio di Bollettino; 2° che nel Bollettino siano pubblicate, senza essere lette in seduta, le piccole comunicazioni dei soci; 3° che eventualmente siano levate le recensioni bibliografiche. Sulla prima proposta parlano contro il prof. Gabba, ritornando sul giudizio emesso nella precedente seduta, il dott. Coppadoro e il prof. Menozzi. L'assemblea respinge la proposta. Votano in favore il prof. Namias e l'ing. Carini.

Per la seconda proposta, il prof. Gianoli vorrebbe lasciare al giudizio della Presidenza di stampare o meno le piccole comunicazioni

Consunti

ENTRATA.

Contributi sociali:

Quote annue di 161 soci residenti . . . . L.	1932	—	
" " 94 soci non residenti . . . . "	940	—	
" d'ingresso di 25 soci nuovi . . . . "	125	—	
" arretrate esatte . . . . "	71	—	
" Consorzio fabbricanti concimi . . . . "	520	—	3588

Proventi diversi:

Annunci a pagamento . . . . L.	504	50	
Abbonamenti e vendita Annuari . . . . "	54	—	
Rimborso estratti . . . . "	55	—	
Interessi maturati al 31 dicembre 1904 . . . . "	49	66	66

Fondo di cassa:

Premio concorso 1903 . . . . L.	500	—	
Azioni della Federazione . . . . "	100	—	
Rimanenza attiva al 31 dicembre 1904 . . . . "	1155	27	175
		L.	600

Il cassiere E. ZAPPA. *Il pres*

Prevent

ENTRATA.

Contributi sociali:

Quote annue di 170 soci residenti . . . . L.	2040	—	
" " 100 soci non residenti . . . . "	1000	—	
Tasse d'ingresso di 10 soci nuovi . . . . "	50	—	3090

Proventi diversi:

Annunci a pagamento . . . . L.	500	—	
Rimborso estratti . . . . "	50	—	
Abbonamenti e vendita Annuario . . . . "	50	—	600

Fondo di cassa:

Azioni della Federazione . . . . L.	100	—	
Rimanenza attiva 1905 . . . . "	394	47	494
		L.	4184

Il cassiere E. ZAPPA. *Il pres*

'•

USCITA.

Spese ordinarie:

amenti a giornali e acquisto di opere . . . . . L.	815	—		
rio . . . . "	1215	—		
:i delle memorie originali . . . . "	379	—		
leria e circolari . . . . "	281	—		
postali e di scritturazione . . . . "	340	66		
Federazione . . . . "	600	—		
ıra libri . . . . "	110	—		
			3740	66

Spese straordinarie:

ı, *clichés*, piccole spese, ecc. . . . . L.	51	30		
ɔuto riordino salone Federazione . . . . "	220	—		
Congresso Internazionale di Roma . . . . . "	1000	—		
ı il premio Concorso 1903 . . . . "	500	—		
			1771	30

Fondo di cassa:

della Federazione . . . . L.	100	—		
ɜnza attiva 1905 . . . . "	394	47		
			494	47
L.			6006	43

R.

Il segretario G. APPIANI.

•

USCITA.

Spese ordinarie:

ımenti a giornali e acquisto di opere . . . . . L.	1000	—		
:io . . . . "	1400	—		
i memorie originali . . . . "	300	—		
.eria e circolari . . . . "	300	—		
ɔostali e di scritturazione . . . . "	300	—		
Federazione . . . . "	600	—		
ra libri . . . . "	100	—		
			1400	—

Spese straordinarie:

, *clichés*, piccole spese . . . . L.	50	—		
			50	—

Fondo di cassa:

della Federazione . . . . L.	100	—		
ınza attiva 1906 . . . . "	34	47		
			134	47
L.			4184	47

ƚ.

Il segretario G. APPIANI.

senza la presentazione all'assemblea; il prof. Menozzi ricorda la proposta Artini di un Notiziario per le informazioni o le comunicazioni in cui non c'entri il parere del relatore; l'ing. Carini ritiene che convenga presentare le note all'assemblea, tanto più che le sedute si fanno ogni 15 giorni.

Dopo ulteriori osservazioni del prof. Carrara, del prof. Gianoli, del dott. Belloni, si approva la proposta modificata dai professori Gianoli e Menozzi che si possano pubblicare nell'Annuario piccole comunicazioni a giudizio della Presidenza, senza essere sottoposte all'assemblea. Carini non approva.

Sull'eventuale soppressione delle recensioni, dopo osservazioni del prof. Gabba, l'ing. Carini invita il prof. Namias, che acconsente, di ritirare la proposta.

Intorno alla nuova legge per combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini, prende primo la parola il prof. Menozzi. Egli si limita alla materia colorante, lasciando le altre questioni al prof. Zecchini. Trova l'art. 3 e il comma 6 dell'art. 4 del Regolamento non ben chiari, specialmente nei riguardi dell'enocianina, mentre la questione è importante e merita di essere chiarita. A Milano, in base all'art. 3 della legge, si voleva dall'Ufficio daziario mettere in contravvenzione una partita di enocianina che si intendeva introdurre in città. Come principio, egli vorrebbe proibito l'uso dell'enocianina, e, non potendo ritrovare la materia colorante nei vini, ne vorrebbe impedita la fabbricazione. Ma in ogni caso se si deve permettere è bene che nel Regolamento sia detto esplicitamente.

Il prof. Zecchini pone una questione più larga. Questa legge sui vini venne emessa a tutela della produzione vinicola; ma egli trova Legge e Regolamento troppo farraginosi e poco precisi, perchè espongono molte cose che in pratica non si possono applicare. Oltre e più che all'enocianina egli vorrebbe che si stabilissero dei criteri di giudizio sui vini. Crede necessario fissare dei limiti, entro i quali si debbano considerare i vini naturali o artificiali, perchè la sofisticazione dei vini è più vasta di quella che si può credere, specialmente nei grandi centri; e manca al chimico una base su cui fondare un giudizio.

Volendo applicare con serietà la Legge, bisogna stabilire questi criteri per poter dire se un vino si deve considerare genuino o no. Nel Regolamento sono elencate una serie di determinazioni che nella pratica corrente dei laboratori non si possono fare; mentre basterebbero per un giudizio sommario un'analisi comprendente l'alcool, l'estratto, l'acidità, le ceneri, la gessatura, le materie coloranti. Delle altre ricerche elencate trova importantissima la ricerca dei nitrati. Questi vennero trovati, nella maggior parte dei casi, in vini sospetti, perchè venduti a basso prezzo, mentre non furono mai riscontrati in vini naturali.

Egli propone che la Società Chimica di Milano faccia voti, perchè, per rendere pratica l'attuazione della Legge e del Regolamento, il Governo faccia studiare questi criteri di giudizio e li stabilisca, in modo che i laboratori abbiano tracciato una linea, secondo cui regolarsi.

Il prof. Molinari fa alcune osservazioni; riguardo all'enocianina è del parere del prof. Menozzi, perchè se colla colorazione si vuol mascherare un difetto del vino, l'enocianina ha lo stesso effetto delle materie coloranti artificiali; se si deve tollerare l'enocianina come materia non nociva, allora si devono permettere anche i derivati del catrame. Anche per l'altra questione dell'aggiunta dell'acqua e dei vinelli, ritiene che si deve precisare se si deve colpire come frode, o tollerare come aggiunta non nociva.

Crede che i criteri domandati dal professore Zecchini richiederebbero troppo tempo e non si persuade della loro pratica applicazione; ricorda il caso del pretore di Milano che per giudicare i vini dai vinelli si è basato sul Regolamento daziario.

Il prof. Zecchini osserva che la questione dei vini e dei vinelli deve considerarsi dal punto di vista della Legge, non da quello fiscale; ma i vini che fanno paura sono quelli che si fabbricano; crede che col fare voti per queste ricerche e per fissare dei limiti e dei rapporti, si verrà a colpire la causa principale che è la produzione dei secondi vini fabbricati in città.

Il prof. Gianoli approva le conclusioni del prof. Zecchini, ma non si dissimula le difficoltà per la diversa composizione dei vini di montagna e meridionali. Dal punto di vista dell'enocianina gli sembra eccessiva la proibizione della fabbricazione, perchè l'enocianina può servire ad altri usi; non è tuttavia contrario se questa soppressione può essere di vantaggio all'enologia italiana.

Anche per la ricerca dei nitrati non vorrebbe forzare la mano alla chimica, per non pregiudicare quello che c'è di buono.

Il prof. Menozzi crede si sia d'accordo sulla necessità di fissare dei limiti; c'è già un materiale sufficiente e ci sono già le norme per gli altri Stati. Si può facilmente poi modificare il Regolamento, in modo da rendere più pratica l'applicazione della Legge. Per l'enocianina vorrebbe risolvere la questione se si deve o no considerare come materia estranea.

Il prof. Zecchini presenta la sua proposta in questi termini: " La Società di Chimica, Milano, fa voti che il Ministero d'agricoltura disponga perchè meglio si studiino i criteri di giudizio per l'applicazione della Legge sulla sofisticazione dei vini. „

Il Presidente si associa all'ordine del giorno Zecchini e all'idea del prof. Menozzi per l'enocianina; e dopo alcune osservazioni e schiarimenti del dott. Biscaro, del dott. Romagnoli del dott. Hannau, dell'avv. Cernezzi, viene sottoposto all'Assemblea e approvato il seguente ordine del giorno, concordato fra i prof. Zecchini e Menozzi:

" La Società Chimica di Milano fa voti perchè il Ministero d'agricoltura faccia meglio studiare e definire i criteri di giudizio per l'applicazione della Legge contro le sofisticazioni dei vini, e faccia pure studiare la questione se l'enocianina deve essere considerata come materia colorante artificiale a termine dell'art. 3 della Legge. „

Seduta del 7 aprile 1906.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° E. Grüner: La crioscopia applicata all'analisi del latte — 3° Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio - Parte V.

Presidente il prof. Gabba. Vengono proclamati soci il dott. Giacinto Volpato di Milano e il signor Dante Bellandi di Seriate. Il dott. Grüner legge la sua nota sulla determinazione del punto di congelamento del latte, come criterio complementare utilissimo per giudicare della sua genuinità; e il dott. Muraro presenta alla discussione la V parte della Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio. Delle osservazioni fatte verrà tenuto conto nella stampa della Relazione.

Il presidente informa i Soci che domani, domenica, alle ore 10, per invito della Società Chimica, il prof. G. Cuboni, della R. Stazione di Patologia Vegetale di Roma, terrà nel salone della Federazione la già annunciata conferenza sul tema: “ Le nuove scoperte intorno alle leggi dell'eredità. „

Il Segretario.

Comunicazioni originali

STUDIO DI UN GIACIMENTO DI CALCARE ATTO ALLA PRODUZIONE DI CEMEMTO.

Nota di **Menin** *e* **De-Stefani**

letta nella sedu'a del 27 gennaio 1906.

A Nord del colle di Gemonio nel Varesotto in immediata continuazione settentrionale, s'innalza una collina distendentesi sul lato orientale della strada provinciale che conduce a Cittiglio.

Tale collina, ricoperta pressochè totalmente di terriccio vegetale e da detriti rocciosi di trasporto, risulta composta di una serie di roccie sedimentarie, costituite di calcari argillosi nettamente stratificati di varia potenza, che presentano una predominante direzione di NE, essendo inclinati a NO.

La disposizione di detti strati è del tutto regolare ed essi appariscono ben distinti per una interposizione (tra strato e strato) di straterelli argillosi assai esili e poco coerenti, dimodochè ciascun strato è bene individualizzato e nettamente separabile.

Notevole è la loro compattezza e durezza, dovuta in parte alla presenza di quantità variabili di silice uniformemente distribuita in essi, con colorazione rossastra per gli strati superiori e grigio azzurrognola per gli inferiori e con inclinazione di 35° a 45° per gli strati messi allo scoperto, i quali si presentano della potenza di cm. 0,80 a un metro.

Queste roccie sedimentarie calcari argillose appartengono all'età liasica, come ebbe ad attestare il prof. Mariani, direttore

della Sezione geologica del Museo civico, chiamato a studiare la natura geologica del giacimento.

A noi, fino dal decorso marzo, veniva proposto il problema di pronunciarci sulla qualità del pietrame del quale da tempo nelle vicinanze venivano decantate le proprietà idrauliche.

I risultati di analisi da noi eseguite in due campioni di roccie raccolte sul luogo ci inducevano a rispondere:

" Ritenere coscienziosamente opportuno il dover proseguire lo studio delle roccie nelle varie località del giacimento considerando che, se pietrame d'un solo strato superficiale poteva già offrire seria garanzia per prodotto idraulico, facilmente altri strati avrebbero dovuto offrire la composizione richiesta per produzione di cemento d'ottima qualità. "

Ed avvertendo inoltre come l'idraulicità effettiva d'un cemento possa talvolta scostarsi notevolmente da quella chimicamente prevista, pensammo di far provvedere alla cottura del materiale onde pòter confermare praticamente, con prove di resistenza, le nostre previsioni.

Ed a noi pervenivano poi due campioni (*A* e *B*) di cemento ottenuto colla cottura sino a rammollimento, in piccolo forno di alcune roccie tolte alla rinfusa da una piccola prima cava, praticata entro il fianco settentrionale del colle.

Le analisi da noi eseguite davano i seguenti confortanti risultati:

ANALISI DI CEMENTI.

COMPOSIZIONE	A			B		
	1ª analisi	2ª analisi	Media	1ª analisi	2ª analisi	Media
Acqua a 100°	1,28	1,32	1,30	1,45	1,47	1,46
Acqua combinata . . .	0,45	0,52	0,48	0,62	0,66	0,63
Anidride carbonica . .	2,15	2,22	2,18	2,38	2,35	2,36
Silice insolubile alcali .	0,72	0,52	0,62	0,65	0,71	0,68
Silice combinata . . .	22,75	22,79	22,77	22,76	22,97	22,86
Allumina	5,01	4,81	4,91	8,81	9,16	8,98
Ossido di ferro	4,17	4,12	4,14			
Calce	58,29	58,61	58,45	59,36	58,90	59,13
Magnesia	2,70	2,82	2,76	3,10	2,75	2,92
Solfato di calce	1,67	1,74	1,70	—	—	—
Modulo d'idraulicità . . $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$			1,92			1,98

Detti risultati stanno in perfetta armonia con quelli ottenuti dalle analisi dei principali cementi francesi, inglesi, tedeschi, nei quali le quantità di ciascun elemento variano nei limiti:

Silice	da	20,30	a	26,10
Allumina	„	5,20	„	10,60
Ossido di ferro. .	„	2,10	„	5,30
Calce	„	58,12	„	67,31
Magnesia	„	0,33	„	2,30
Acido solforico. .	„	0,26	„	1,78

Normali sono pure gli indici di idraulicità 1,92 e 1,98 compresi appunto tra i prescritti 1,80 e 2,20.

Però, tenendo calcolo come l'analisi chimica, se può da sola scoprire la qualità e quantità degli elementi, non vale però a stabilirne il vero stato di combinazione, per la diversa attività od assoluta inerzia, in qualche caso, di taluno degli elementi stessi, abbiamo voluto far seguire alle nostre ricerche analitiche esperienze sulle proprietà fisiche del prodotto, che fu inoltre giudicato con varie prove di resistenza. Si ricavò pertanto:

Un peso specifico . . .	di	2,94	2,98
Densità apparente. . .	Kg.	1,084	1.090

(dal peso di un litro prodotto).

Grado di finezza.

Residuo allo staccio di	900	maglie	gr.	0,95
„ „ „	2500	„	„	13,50
„ „ „	4900	„	„	13,40

Invariabilità di volume.

All'aria: Nessuna deformazione.

Sott'acqua alla temperatura ordinaria: Nessuna deformazione.

Elementi della presa a 15°.

Principio della presa ore	1,45'	a	2,30
Tempo totale di presa „	14,30	„	15,—

Colore. Grigio cenerino.

Struttura. Normale.

e per le

PROVE DI RESISTENZA.

QUALITÀ DEL CEMENTO	DOSAGGIO			Resistenza in kg. per cmq.			
	Cemento	Sabbia	Acqua	Trazione		Compressione	
				7 giorni	27 giorni	7 giorni	27 giorni
Marca *A*	1	0	28,—	19,19	—	146	—
	1	3	10,—	—	12,54	—	126
Marca *B*	1	3	10,30	7,6	—	88,4	—
	1	3	10,30	—	13,41	—	140,80
	1	3	10,00	—	14,50	—	—

Non si sarebbe pertanto molto discosti, specie per la Marca *B*, dalle prescrizioni comunemente adottate in Germania e tra noi per le determinazioni di prova dei Portland, secondo le quali: “ Un cemento Portland a lenta risultante dall'impasto d'una parte di materiale con tre parti in peso di sabbia, deve dare, dopo esposizione d'un giorno all'aria e di giorni 27 sott'acqua, una resistenza minima alla trazione di kg. 16 per cm². di superficie ed alla compressione di kg. 160.

Se non si potè raggiungere e superare anche il carico minimo stabilito dai tecnici, si può attribuire ciò in parte all'incompleta cottura del prodotto, il quale, come già esponemmo, dava una perdita al fuoco rispettivamente del 3,77 e 4,47 °/₀ svelando quindi la presenza di carbonato calcico indecomposto, per difficoltà d'eseguire la cottura, e ciò in opposizione alle regole che esigono per un buon Portland una perdita all'arroventamento dal 0,34 al 2,59 ed in ogni caso mai superiore.

Inoltre mentre per pratica si sa come un cemento, stagionato in silos per almeno tre mesi, dia sempre presa ed indurimento più regolare, fu a noi impossibile e per la quantità del prodotto e per la scarsezza di tempo provvedere alla stagionatura.

In base quindi alle nostre ricerche, sui campioni di cemento fornitici possiamo per certo ritenere da ultimo che dalle roccie di Gemonio possa ricavarsi un prodotto d'ottima qualità, non molto discosto dalla media normale dei Portland.

Dicemmo però come la roccia sottoposta a cottura, onde ottenere il cemento provenisse da un'unica cava praticata sul lato settentrionale a piedi del colle. Sorgeva quindi in noi il dubbio, non giustificato però riguardo alla continuità, regolarità, omogeneità degli strati dal geologo, che la composizione chimica potesse sensibilmente variare, come spesso accade, da strato a strato.

In seguito ad opportuni accordi stabilimmo di far praticare sul fianco settentrionale del colle, a rispettiva distanza di m. 150, tre trincee perpendicolarmente alla direzione dei vari strati, e di prelevare, da ciascuna trincea, alcuni campioni riferentisi ai vari strati.

Le analisi di parte di detti campioni figurano nell'unito specchietto.

Si deduce pertanto, dall'esame delle rocie dei vari strati, che da 5 strati si potrebbe ricavare un prodotto atto alla fabbricazione di Portland.

N. 4 strati sarebbero adatti a fornire cementi a rapida presa.

N. 1 strato potrebbe essere impiegato per ottenere calce eminentemente idraulica.

Questo quanto è possibile prevedere in base alla composizione chimica delle roccie analizzate, riserbandoci ad avvalorare le nostre previsioni con prove di resistenza del materiale per la cui cottura si sta già provvedendo da persona pratica, costruendo all'uopo apposito nuovo forno, e facendo inoltre varie mescolanze del pietrame.

ANALISI DI CALCARI.

ELEMENTI	TRINCEA A							TRINCEA B		TRINCEA C
	Primo	Secondo	Terzo	Quarto	Quinto	Ottavo	Penult.	Primo	Secondo	Primo
Perdita al fuoco . .	33,76	34,83	32,26	35,60	33,47	32,80	34,—	34,63	33,61	33,90
Silice totale	19,64	16,97	23,09	16,11	20,69	21,69	19,96	18,27	18,72	19,21
Ferro e allumina . .	5,43	5,44	5,78	4,07	5,42	5,52	4,99	4,87	6,10	6,03
Ossido di calcio . . .	38,78	39,42	35,01	42,02	39,05	37,69	38,09	40,—	39,—	39,43
Ossidio di magnesio .	1,92	2,37	2,70	1,30	1,04	1,64	2,16	1,69	1,29	0,85
Acido solforico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,58
Indeterminate . . .	0,45	0,97	1,06	0,90	0,33	0,66	0,51	0,54	1,28	—
Indice di idraulicità .	0,64	0,57	0,824	0,48	0,67	0,745	0,655	0,578	0,636	0,64

Ora, giusta la classificazione del Vicat, si ritengono (istituendo il rapporto $\frac{Si\,O_2 + Fe_2\,O_3 + Al_2\,O_3}{CaO}$

Calci eminentemente idrauliche da 0,42 a 0,50 con indice
„ limite e cementi a lenta „ 0,50 „ 0,65 „
„ per cementi a rapida „ 0,65 „ 1,20 „

LA COSTITUZIONE DELL'ACIDO OLEICO.

3ª COMUNICAZIONE (1)

di **E. Molinari - E. Soncini**

letta nella seduta del 10 febbraio 1906.

Dopo la nostra ultima comunicazione del 10 giugno 1905, l'*Harries* ha ripreso lo studio dell'acido oleico che aveva abbandonato sin dal 1903 e lo sottopose nuovamente all'azione dell'ozono, deducendo poi la costituzione dell'acido oleico dai pro dotti di decomposizione dell'ozonuro. Questi lavori dell'Harries sono apparsi nell'ultimo fascicolo degli *Annali* del Liebig (2), giunto a Milano il 27 gennaio. Noi per conservare la priorità dei nostri lavori, pubblichiamo subito i risultati definitivi dei nostri studi fatti dopo il giugno 1905, risultati che non concordano punto con quelli dell'Harries e che ci conducono però con sicurezza alla vera costituzione dell'acido oleico, che da oltre 20 anni ha dato luogo a tante discussioni e alle più disparate interpretazioni.

Nell'ultima nostra comunicazione abbiamo indicato i metodi da noi usati per decomporre l'ozonuro dell'acido oleico e però non eravamo ancora riusciti a separare puri tutti i prodotti di decomposizione.

Dopo numerose e svariate ricerche potemmo stabilire con sicurezza che nella decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico si formano cinque prodotti e non due come ha trovato ora Harries. Uno di quei prodotti è secondario, si forma in piccola quantità, non è saponificabile ed ha un gradevole odore etereo; gli altri quattro prodotti sono quattro acidi grassi. La difficoltà e la complicazione nella separazione di questi quattro acidi si spiega col fatto che due di essi dànno un sale di calcio solubile in acqua e due altri dànno un sale di calcio insolubile.

Stabiliti con sicurezza questi fatti, ecco come siamo riusciti ad una perfetta, diremmo quasi elegante, separazione dei cinque prodotti.

Decomposto l'ozonuro per via umida, con alcali all'ebollizione, unendo il matraccio con refrigerante a distillazione, si

(1) Comunicazioni precedenti: *Annali della Società*, Vol. XI, p. 81 e vol. XII, p. 26.
(2) *Liebig's Annalen*, Vol. 343, p. 320.

continua il riscaldamento per mezz'ora in corrente di vapor d'acqua. In tal modo distilla tutto il prodotto etereo non saponificabile. Acidificando poi la massa nel pallone distillatore con HCl e continuando il riscaldamento in corrente di vapor d'acqua, durante circa due ore, distilla tutto l'acido liquido oleoso incoloro e galleggia sull'acqua; studiato a parte quest'acido ci diede un punto di ebollizione 252-254° e all'analisi i seguenti risultati:

I gr. 0,2104 di sostanza produssero:

	gr. 0,5222 CO_2 e gr.	0,2178 H_2O
II „ 0,2700 idem . . . . . . „	0,6704 CO_2 „ „	0,2764 H_2O
calcolato per $C_9H_{18}O_2$ . . .	C : 68,35 %	H : 11,39 %
trovato I	C : 67,72 „	H : 11,50 „
„ II	C : 67,73 „	H : 11,46 „

Il peso molecolare per via crioscopica, in acido acetico, risultò 130 (teorico 158) e più sopra ricordammo che il sale di calcio di questo composto indicava un acido monobasico. Non vi è allora più nessun dubbio che questa sostanza è acido *nonilico* normale (acido pelargonico).

Nel matraccio distillatore, dopo scacciato tutto l'acido nonilico con vapor d'acqua, rimane un olio scuro, galleggiante sul liquido acquoso. L'olio si separa dal soluto acquoso ancora *ben caldo*, mediante un imbuto a rubinetto e poi si lava l'olio tre o quattro volte, sbattendolo con acqua quasi bollente.

Tutte le acque raccolte, dopo raffreddamento separano un acido solido in squamette lucenti, solubilissimo in acqua calda. Da benzolo lo si ottiene in cristallini bianchi che fondono a 106° e all'analisi dànno i seguenti risultati:

I gr. 0,1801 di sostanza producono:

	gr. 0,3804 CO_2 e gr.	0,1382 H_2O
II „ 0,1766 idem . . . . . . „	0,3734 CO_2 „ „	0,1380 H_2O
Calcolato per $C_9H_{16}O_4$ . . .	C = 57,44 %	H = 8,51 %
Trovato I	C = 57,60 „	H = 8,58 „
„ II	C = 57,66 „	H = 8,70 „

Il peso molecolare per innalzamento del punto di ebollizione del benzolo risultò 177 e 205 (teorico per $C_9H_{16}O_4 = 188$). Dal suo sale di calcio (solubile) risulta un acido bivalente; questo ci induce ad affermare con tutta sicurezza trattarsi di *acido azelaico* (lepargilico).

La sostanza oleosa dalla quale venne separato l'acido azelaico con acqua calda, è formata da una miscela di due acidi

grassi che non si possono separare per distillazione nel vuoto, ma si separano invece facilmente a caldo, formando il sale di calcio.

Uno dei sali di calcio è solubilissimo in acqua a caldo e anche a freddo, l'altro è perfettamente insolubile *a caldo.*

Rimessi in libertà i due acidi dai rispettivi sali di calcio, si possono ulteriormente purificare con esano di petrolio, perchè questo discioglie anche a freddo l'acido del sale di calcio insolubile e lascia inalterato l'altro. Per maggiore precauzione abbiamo anche ripetuto la formazione del sale di calcio a caldo e così arrivammo ad avere i due acidi puri. Quello che dà il sale di calcio *solubile* (e un sale di ferro insolubile) forma un olio molto denso, trasparente, bruno, che si decompone distillando anche nel vuoto e all'analisi ci fornì i dati seguenti:

I gr. 0,2462 di sostanza diedero:

	gr.	0,5690 CO_2 e gr.	0,2022 H_2O
II „ 0,2422 idem	„	0,5558 CO_2 „ „	0,2180 H_2O
Calcolato per C 18 $H_{32}O_6$ . .		C = 62,78 %	H = 9,30 %
Trovato	I	C = 63,00 „	H = 9,13 „
„	II	C = 62,62 „	H = 10,00 „

Il peso molecolare, per innalzamento del punto di ebollizione del benzolo, risultò 400 e 360 (teorico per $C_{18}H_{32}O_6$ = 344).

Titolato con soda caustica si comportò come *acido bibasico.*

Finalmente abbiamo studiato l'acido che forma il sale di calcio insolubile. È una sostanza solida, pastosa che fonde verso i 37°; è di color bianco con leggera sfumatura in giallo e distilla inalterata nel vuoto intorno ai 225°, formando una pasta bianchissima.

Abbiamo analizzato il prodotto non distillato (I), il quale poteva essere impuro per minime quantità d'acido oleico rimaste non ozonizzate e accumulatesi insieme a questo prodotto con sale di calcio, pure insolubile (oppure per minime quantità di prodotti secondari con sali di calcio insolubili) e abbiamo pure analizzato il prodotto purificato per distillazione nel vuoto, perchè in questo modo l'acico oleico distilla molto prima.

I gr. 0,2570 di sostanza *non distillata* diedero:

gr. 0,6928 CO_2 e gr. 0,2679 H_2O

II „ 0,2453 di sostanza *distillata* diedero:

gr. 0,6504 CO_2 „ „ 0,2589 H_2O

calcolato per $C_{18}H_{36}O_3$ . .		C = 72,— %	H = 12 %
trovato	I	C = 73,50 „	H = 11,60 „
„	II	C = 72,32 „	H = 11,81 „

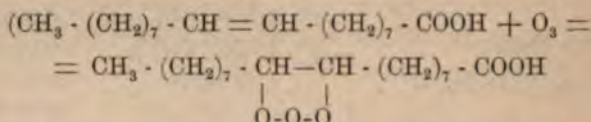
Il peso molecolare, per innalzamento del punto di ebollizione del benzolo, risultò 360 e 330 (teorico per $C_{18}H_{36}O_3 = 300$).

La titolazione con soda caustica indica esattamente un *acido monobasico.*

***

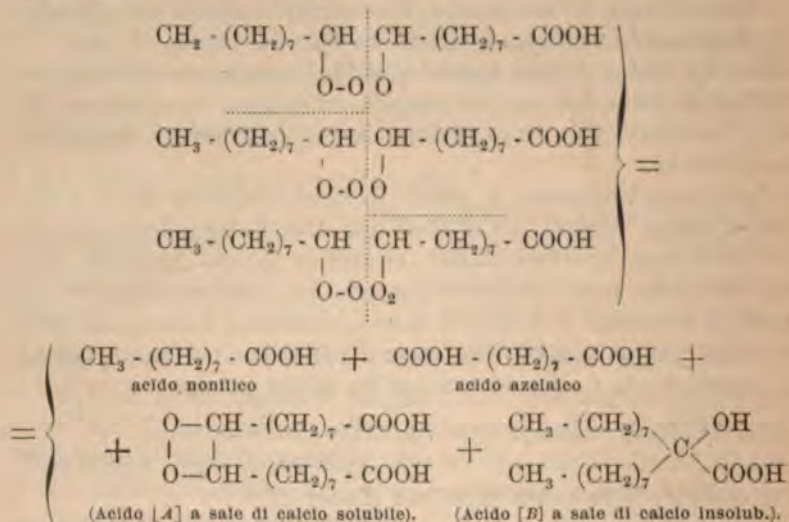
Dalla decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico nei diversi modi descritti [1], tenendo conto anche delle rese dei singoli prodotti, ci sentiamo autorizzati a dare la seguente interpretazione alla formazione e alla decomposizione dell'ozonuro:

I. — Dallo studio di tutti i prodotti di decomposizione dell'ozonuro si comprende *che la doppia legatura dell'acido oleico deve trovarsi giusto nel mezzo della catena normale, fra l'atomo C_9 e C_{10}* e allora l'ozonuro dell'acido oleico viene ad avere la costituzione che segue, in base alla reazione

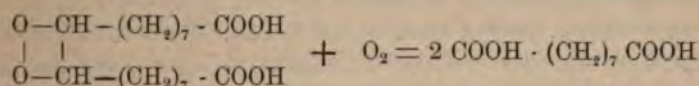
$$
\begin{array}{l}
(CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + O_3 = \\
= CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{\displaystyle \underbrace{|\qquad\quad|}_{O-O-O}}{CH-CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH
\end{array}
$$

II. — Nella decomposizione dell'ozonuro con acqua calda o con alcali diluiti caldi, la reazione avviene fra tre molecole di ozonuro, e precisamente:

$$
\left.
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{O-O}{CH} \;\vdots\; \underset{O}{CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \\
CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{O-O}{CH} \;\vdots\; \underset{O}{CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \\
CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{O-O}{CH} \;\vdots\; \underset{O_2}{CH} \cdot CH_2)_7 \cdot COOH
\end{array}
\right\} =
$$

$$
= \left\{
\begin{array}{l}
\underset{\text{acido nonilico}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} + \underset{\text{acido azelaico}}{COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} + \\
+ \underset{\text{(Acido [A] a sale di calcio solubile).}}{\begin{array}{l} O-CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \\ | \quad\; | \\ O-CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \end{array}} + \underset{\text{(Acido [B] a sale di calcio insolub.).}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \diagdown \quad \diagup OH \\ \qquad\qquad\qquad C \\ CH_3 \cdot (CH_2)_7 \diagup \quad \diagdown COOH \end{array}}
\end{array}
\right.
$$

---

[1] Nella decomposizione dell'ozonuro con ammoniaca si ottiene anche un prodotto cristallino di odore piridico, sul quale riferiremo in altra occasione.

La reazione di decomposizione dell'ozonuro avviene quantitativamente secondo l'equazione sopra indicata, e abbiamo anche potuto dimostrare che l'acido A ($C_{18}H_{32}O_6$) ha realmente la costituzione da noi segnata perchè con permanganato in soluzione alcalina, anche a freddo, si trasforma subito e *quantitativamente* in acido azelaico, secondo questa equazione:

$$\begin{array}{l} O-CH-(CH_2)_7-COOH \\ \;|\quad\;\; | \\ O-CH-(CH_2)_7-COOH \end{array} + O_2 = 2\,COOH\cdot(CH_2)_7\,COOH$$

E anche l'acido B ($C_{18}H_{36}O_3$) non può avere che quella costituzione, una volta dimostrata la costituzione degli altri tre acidi. E che realmente contenga un gruppo ossidrilico, si deduce altresì dal fatto che quando si fa la titolazione in soluzione alcoolica, ovvero la saturazione con soda caustica, si ottiene un sale sodico solubile quando la soda aggiunta satura esattamente il gruppo carbossilico; se poi si aggiunge un eccesso di soda caustica, allora si forma un composto bianco insolubile in alcali a freddo, solubile in grande eccesso di acqua od a caldo. È evidente che nella seconda fase prende parte alla reazione il gruppo ossidrilico. Questo acido B resiste molto bene, come si poteva prevedere, all'azione ossidante del permanganato potassico, ed anzi si può adoperare questo ossidante per purificarlo da eventuali impurità dell'acido A, perchè quest'ultimo si ossida rapidamente, formando acido azelaico, solubile in acqua calda, e facilmente separabile.

Noi crediamo che l'acido nonilico normale e l'acido azelaico si potranno in avvenire preparare vantaggiosamente allo stato puro, col processo dell'ozonuro da noi descritto, partendo semplicemente da acido oleico commerciale (oleina).

Sulla vera costituzione dell'acido oleico vi fu sempre discordanza di vedute, perchè i suoi prodotti di decomposizione si prestano alle più svariate ed opposte interpretazioni. Infatti, per molti anni si è creduto generalmente che la doppia legatura nella molecola fosse verso l'estremità della catena normale, perchè col processo *Varrentrapp* si può trasformare l'acido oleico in acido palmitico e acido acetico per semplice fusione con alcali. Quando più tardi si è constatato che sovente nella fusione con soda caustica avviene un cambiamento di posto della

doppia legatura [1], allora si cominciò a dubitare della costituzione dell'acido oleico, perchè in diversi processi di ossidazione o di distillazione si forma acido adipico (($C_6H_{10}O_4$), acido acetico, ac. caprilico, acido sebacico ($C_{10}H_{18}O_4$), acido nonilico, acido azelaico, acido suberico ($C_8H_{14}O_4$), ecc. Ma se non si ammette la doppia legatura all'estremità della catena non è così facile decidere se essa trovasi all'atomo C_6 o C_7 o C_8 o C_9, tanto che *Abitzky* (*Journ. prakt. Chemie*, 1903, pag. 289 e 357) viene alla conclusione che dai prodotti di ossidazione non è generalmente possibile risalire alla costituzione del prodotto primitivo, e per l'acido oleico — benchè *Jegoroff* (*Chem. Zeitg.*, 1903, pag. 425, 1051 e 1905, pag. 653), concludesse per la doppia legatura centrale e il *Baruch* (*Berichte*, XXVII, 172) sostenesse la doppia legatura nella parte centrale della molecola dell'acido oleico, perchè da esso ottenne l'acido stearolico ($C_{18}H_{32}O_2$) con tripla legatura centrale — tuttavia una dimostrazione esauriente della sua costituzione non venne ancora data, e il *Zeytseff* (*Berichte*, 1897, Ref. 577) e poi anche il *Lewkowitsch* (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1897, pag. 391) sostengono la doppia legatura verso la fine della catena. Ad aumentare la confusione si aggiungono i lavori di *Shukoff* e *Schestakoff* (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1903, pag. 414), che conducono ad una doppia legatura quasi centrale (C_{10}-C_{11}) anche per l'acido iso-oleico. Nell'opera classica del *Benedikt* (Analyse der Fette und Wachsarten) si rispecchia pure questa incertezza, perchè, mentre nella 3ª edizione del 1897 si accetta per l'acido oleico la costituzione colla doppia legatura centrale (testo, pag. 18 e 21), nella 4ª edizione del 1903 (pag. 23) è rimessa in discussione anche l'altra formula di costituzione con doppia legatura verso la fine della catena; ed altrettanto si trova nell'opera del *Lewkowitsch* (Chemische Technologie der Oele, Fette und Wachse, 1905, I, pag. 111).

Colla formazione e decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico non resta più alcun dubbio sulla posizione della doppia legatura; essa si trova fra l'atomo C_9 e C_{10}, perchè le reazioni

---

[1] Io ritengo che l'azione della soda caustica fusa, non sposti le doppie legature, ma piuttosto attacchi esclusivamente i due atomi di carbonio con doppia legatura, staccandoli dalla molecola, producendo sovente la condensazione dei gruppi rimanenti e allora si comprende come trattando l'acido oleico o l'acido elaidinico o anche l'acido isooleico, si formi sempre acido palmitico. E. M.

da noi ricordate sono quantitative e vanno in un sol senso, e nessuna è così violenta da condurre a distruzione della molecola delle sostanze da noi studiate.

Noi eravamo arrivati alla doppia legatura centrale nell'acido oleico, per mezzo degli ozonuri; benchè i prodotti di decomposizione non fossero ancora ben precisati, già nel giugno 1905 (vedi *Annuario della Società Chimica di Milano*, seduta del 10 giugno) e però l'Harries (1) arrivò alla stessa conclusione più tardi, studiando pure l'ozonuro dell'acido oleico. I suoi dati sperimentali però non concordavano coi nostri, sicchè decidemmo di fare immediatamente una comunicazione dei nostri studi più completi alla Società Chimica di Milano (10 febbraio 1906), studi che abbiamo raccolto ora in questa monografia completa.

E però vogliamo rilevare come l'interpretazione dell'Harries nella formazione e decomposizione degli ozonuri non sia sempre attendibile e molti dei suoi lavori meritino una revisione.

Egli afferma che l'acido oleico, e in generale le sostanze aldeidiche, chetoniche o acide a doppia legatura (2), addizionano *quattro* atomi di ossigeno invece di tre, quando vengono sottoposte all'azione dell'ozono, sicchè all'ozonuro dell'acido oleico attribuisce questa strana composizione e costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot (CH_2)_7 - CH - CH - (CH_2)_7 - C - OH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\;\; O - O \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \searrow O \swarrow \qquad\qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \end{array}$$

Questo ozonuro, secondo l'Harries, si decompone reagendo con due molecole d'acqua e formando due molecole di acqua ossigenata, una molecola di aldeide nonilica e una molecola della semialdeide dell'acido azelaico

$$(2H_2O_2 + CH_3 \, . \, (CH_2)_7\text{-}CHO + OHC \, . \, (CH_2)_7COOH).$$

Orbene, noi abbiamo dimostrato in modo inconfutabile che l'acido oleico addiziona tre atomi di ossigeno invece di quattro, e possiamo anche affermare che nella decomposizione dell'ozonuro non si forma *nessuna* delle sostanze indicate dall'Harries. Noi infatti non abbiamo mai avuto una reazione marcata delle aldeidi e meno ancora la reazione dell'acqua ossigenata. Anche

(1) *Liebig's Annalen* Bd., 343, p. 320. (Fascicolo apparso nel gennaio 1906).
(2) *Liebig's Berichte*, 1905, p. 1630.

trattando i prodotti della decomposizione appena formati o decomponendo l'ozonuro in seno al reattivo di Fehling non si ebbe che una reazione incerta e debolissima delle aldeidi. Nella decomposizione dell'ozonuro non è punto necessaria l'azione dell'acqua, perchè noi otteniamo gli stessi prodotti anche nella decomposizione per via secca.

All'Harries sono pure sfuggiti completamente i due acidi elevati A e B, che pur formano la maggior parte dei prodotti di decomposizione dell'ozonuro, e neppure rilevò la formazione del prodotto profumato insolubile negli alcali (che non riduce la soluzione Fehling).

Le reazioni che lui attribuisce all'acqua ossigenata sono invece dovute al nostro acido *A*, il quale riduce il ferricianuro potassico, ma non ossida, il bicromato, come fa invece l'acqua ossigenata. È dunque un composto riducente (che si trasforma in acido azelaico) e non un composto ossidante.

Milano, 10 febbraio 1906.

Laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

L'INDUSTRIA DELL'OLIO DI LINO IN ITALIA

Comunicazione di **Giuseppe Tomarchio**
letta nella seduta del 10 marzo 1906.

In questi ultimi anni ha preso un importante sviluppo in Italia l'industria dell'olio di lino. In questa Nota mi propongo di esporre lo stato attuale di questa fabbricazione, accennando pure a quanto si faceva in passato, per fare viepiù emergere il progresso oggi raggiunto.

I mezzi di trasporto sono oramai tali da permettere sulla stessa piazza la concorrenza fra semi di lino di varia provenienza. Il loro prezzo dipende dalla qualità e dal contenuto d'olio.

È seme grosso e pulito quello nazionale, di colore bruno-chiaro opaco. Alquanto più piccolo e sporco è il seme indiano (Bombay), di color rosso-bruno lucente. Più piccolo ancora è il seme di Russia, di colore un po' più oscuro del precedente, e

accompagnato quasi sempre da seme di ravizzone selvatico. Il seme Plata (che è una riproduzione del seme italiano e va continuamente migliorando) è di forma schiacciata, di color rosso-bruno lucente, molto sporco di paglia.

Ometto altre provenienze perchè di minore importanza.

Riguardo al contenuto d'olio, d'umidità e di corpi estranei, ecco le cifre medie da me trovate, con un grande numero d'analisi, su semi di completa maturità.

SEME	Olio %	Umidità %	Corpi estranei %	
			non oleosi	oleosi
Nazionale (Sicilia) . . .	41,75	6,50	1	—
Indiano (Bombay)	41,50	5,50	4	0,15
Russo	38,—	5,—	4	1,—
Plata	37,50	6,—	4	0,30

Per i corpi estranei è uso commerciale accordare un bonifico, che pel seme Bombay è stabilito *fisso*, col limite del 4 %, mentre pel seme di Russia e Plata è invece *reciproco*, col limite del 4 %.

Tali controversie sono regolate a Londra, mentre sarebbe assai utile pel commercio italiano che s'istituisse una Camera arbitrale italiana da funzionare sui nostri mercati.

Lavorazione del seme.

Giunto il seme nelle fabbriche, dopo una pulitura, viene macinato e la farina, inumidita e riscaldata convenientemente, si sottopone alla pressione, dopo la quale restano separati i due prodotti: panello e olio. Questo viene filtrato per liberarlo dai sedimenti che lo accompagnano.

Bisogna rilevare che coi vecchi sistemi (ancora in uso nelle piccole fabbriche) è necessaria una doppia pressione e l'olio che si ottiene colla seconda è di cattiva qualità, fortemente acido e di color rossastro fluorescente; anche il panello che subisce due pressioni riesce scadente, specialmente pel cattivo gusto. Al contrario coi moderni sistemi e macchinarî basta una

sola pressione per ottenere costantemente un ottimo olio ed un eccellente panello.

Per avere la massima resa d'olio occorre badare, oltre alla buona qualità del seme, alle seguenti condizioni: perfetta pulitura; macinazione finissima ed uniforme, conveniente quantità di umidità e di calore da somministrare alla farina; perfette condizioni del macchinario e degli accessori; modo di dare la pressione e tempo di sua durata.

Tutto ciò ha bisogno di essere sorvegliato e mantenuto costante.

A proposito della resa olio è da tener presente che ogni 100 parti di panello corrispondono a 100 parti di seme meno l'olio ricavato, ed allora col calcolo, da questa cifra differenza e da quella che si trova all'analisi come percentuale del grasso nel panello, si ha la quantità di grasso in esso rimasta riferita a 100 parti di seme, quantità che coi moderni sistemi di lavorazione non oltrepassa il 4,5 o 5. Questa rimanenza nel panello non è possibile ricavare colla pressione, solo si potrebbe estrarla coi comuni solventi; ma se ciò è conveniente per panelli d'altri semi oleosi, non lo è affatto per quello di lino che dovendo servire da mangime ha bisogno non solo d'una certa quantità di grasso fra i suoi componenti, ma di non venire alterato da nessuna secondaria lavorazione.

Panello.

Una *forma* usuale di panello pesa circa kg. 3,500, ha uno spessore di circa cm. 2, un diametro di cm. 48 (massimo finora raggiunto per i panelli rotondi). Si hanno pure delle forme rettangolari, a superfici ondulate anzichè piane.

La composizione chimica del panello di buona lavorazione è la seguente:

Umidità	%	da	9,50	a	10,00
Grasso	"	"	7,25	"	9,50
Sostanze proteiche	"	"	33,00	"	28,00
Sostanze estrattive non azotate	"	"	39,00	"	40,00
Cellulosio	"	"	4,00	"	4,50
Ceneri	"	"	7,25	"	8,00

Un indice molto importante per decidere sulla purezza del panello lino è secondo me che i risultati della sua analisi non

si allontanino troppo da questi limiti medî dedotti da un grande numero di mie determinazioni.

La proporzionalità fra i varî componenti dipende dalla lavorazione e dalla provenienza del seme.

Per le sostanze proteiche (che servono spesso come base di vendita) ho riscontrato in media i seguenti risultati:

		Proteina greggia %
Panello di seme	Nazionale (Sicilia).	30
"	Bombay.	29
"	Russia	32
"	Plata	33

Generalmente da semi per natura scarsi d'olio provengono panelli ricchi di proteina, mentre la si trova in minore quantità in quelli prodotti da semi molto più oleosi. Sulle variazioni della costituzione del panello influiscono pure le annate, cioè le condizioni climatologiche in cui è avvenuta la maturazione del seme ed il suo raccolto.

Se l'umidità del panello oltrepassa il 10-11 % non solo esso si presenta eccessivamente duro, ma se di estate resta depositato in luoghi poco ventilati, se ne deteriora la qualità per formazione di muffe alla sua superficie che poi internandosi finiscono a sgretolarlo. Inoltre il compratore viene a pagare l'eccesso d'acqua come panello.

La sofisticazione che più facilmente può capitare nel panello lino è quella coi sottoprodotti della lavorazione del riso. In tal caso è notevolmente aumentato il cellulosio, un po' le sostanze estrattive non azotate, mentre diminuiscono le sostanze proteiche.

Solo le piccole fabbriche possono usare di tali mezzi per sostenere la concorrenza delle grandi, ed oltre a ciò, il loro panello, provenendo necessariamente da due pressioni, è di colore oscuro, ha odore di farina cotta e sapore acidulo, mentre quello ottenuto con una sola pressione è di colore più chiaro, ha odore gradevole e sapore dolce.

Fra i panelli di semi oleosi, quello di lino gode il primato perchè il rapporto fra i suoi varî componenti è tale da dare i migliori risultati nell'allevamento del bestiame bovino.

Riguardo al consumo interno dirò che erroneamente il panello lino è poco accettato o addirittura sconosciuto in molta parte d'Italia. Solo in Piemonte, Lombardia, Veneto e Romagna viene usato, per quanto non ancora nell'abbondante quantità che

si consuma all'estero, specialmente in Svizzera, in Germania, in Inghilterra ed in Olanda.

Si pone in commercio *in forme* o per comodità dei consumatori *in farina*. Questa è considerata con una certa diffidenza pel fatto che si presta maggiormente alla sofisticazione.

Olio.

Secondo gli studî più recenti l'olio di lino è costituito da 85 a 90 % di gliceridi liquidi, i cui acidi sono costituiti da 65 % di acido isolinolenico, 15 % di acido linolenico, 15 % di acido linolico, 5 % di acido oleico, e da 15 a 10 % di gliceridi solidi degli acidi miristico, palmitico, stearico.

L'olio di lino, ottenuto con una sola pressione, si presenta di color giallo chiaro di grato odore e di sapore dolce se fresco o amarognolo se vecchio.

Secondo la provenienza del seme l'olio che si ottiene, pur lavorando in condizioni sempre eguali, varia alquanto, sia nel colore, sia nei caratteri fisici e chimici più importanti.

Ecco i risultati di alcune mie determinazioni eseguite su olî di lino di varia origine, ottenuti in questa fabbrica, e dopo qualche giorno della pressione.

OLIO LINO DI SEME	Densità a 15° C.	Acidità % espressa in acido oleico	Grado termico	Numero di iodio
Nazionale (Sicilia)	0,9320	0,35	124	173
Bombay	0,9358	0,40	123,5	171,5
Marocco	0,9325	0,45	122	170,5
Marmara	0,9360	0,75	121,5	165
Plata	0,9300	1,50	120	159
Russia	0,9372	0,82	122	166,5

È superfluo segnare qui altre costanti dell'olio di lino, essendo le quattro su dette le più caratteristiche per distinguerlo da altri olî che possono esservi mescolati allo scopo d'abbassarne il prezzo.

È interessante invece tener presente che coll'invecchiamento aumenta la densità e l'acidità, mentre diminuisce il grado termico ed il numero di iodio.

Lo stesso olio Bombay, che fresco dava le cifre già indicate, dopo due anni presentava:

Densità	Acidità	Grado termico	Numero di iodio
0,9375	1,85	121	167

L'acidità aumenta pure se l'olio proviene da seme vecchio o avariato.

È assai utile la determinazione dell'acidità quando si tratta di stabilire la purezza dell'olio di lino essendo esso fra gli olî seccativi e semi seccativi quello che presenta un'acidità minore.

Inoltre, sia per la brevità di tempo che richiede la determinazione del grado termico, sia per la notevole differenza fra quello dell'olio di lino e quelli degli olî che più comunemente possono sofisticarlo, così anche questa determinazione riesce di grande importanza, specialmente se effettuata col termo-oleometro Tortelli, che dà risultati costanti e perciò tali da tenerlo in massima considerazione.

Riunisco, di confronto con quelli dell'olio di lino, i risultati di alcune determinazioni che ho avuto occasione di eseguire su altri olî, e che facilmente sono usati per sofisticarlo dai piccoli fabbricanti.

OLII	Densità a 15° C.	Acidità % espressa in acido oleico	Grado termico	Numero di iodio
Lino Bombay	0,9358	0,40	123,5	171,5
Germe granone	0,9200	5 — 14,5	81,5	122
Legno (woodoil)	0,9500	5,—	90	158
Noci rancide	0,9252	11,—	101	149
Nocciuole rancide	0,9292	9,25	52	85
Vinacciuoli	0,9400	6,50	73,5	96

In vista dello sviluppo sempre più crescente nella produzione nazionale dell'olio di vinacciuoli ripeterò, come ho avuto

occasione di dire in altra comunicazione precedente [1], che la sua caratteristica più spiccata è quella del numero d'acetile.

L'aggiunta di olî non seccativi nell'olio di lino si svela colla prova elaidinica.

Gli olî minerali si avvertono all'odore, che si rende più manifesto col riscaldamento. Essi danno una parte *non saponificabile*.

Se vi è della resina (colofonia) in forti quantità se ne avverte l'odore col riscaldamento; la densità e l'acidità sono molto in aumento, il numero di iodio ed il grado termico più bassi. Se la resina vi si trova in piccola quantità, si preparano gli acidi misti di grasso e resina, se ne sciolgono circa 2 grammi, a bagnomaria, in anidride acetica, e dopo raffreddamento vi si fa cadere un paio di goccie di acido solforico concentrato. La resina, anche in piccolissima quantità, da luogo nettamente alla caratteristica colorazione fugace rosso-violetta (reazione di Liebermann e Storch).

L'olio di resina dà luogo ad una parte non *saponificabile* ed in questa lo si ricerca. L'odore dà già un primo indizio; in soluzione acetica si ha con acido solforico la colorazione rosso-violetta fugace; con cloruro o brumuro stannico una colorazione rosso-porpora (reazione di Rénard).

Ometto altre rare sofisticazioni che possono capitare.

Dirò invece delle trasformazioni dell'olio di lino, cioè della decolorazione e della cottura.

Decolorazione dell'olio.

Il processo naturale consistente nell'azione dell'invecchiamento e della luce solare, non è assolutamente pratico, e se ne capisce la ragione quando si pensa che occorre lungo tempo e vasta superficie di esposizione ove bastano poche ore e poco spazio per ottenere identico e forse migliore risultato.

Citerò alcuni fra gli svariati mezzi chimici di decolorazione caduti oramai in disuso, onde dal confronto col processo moderno, generalmente impiegato, possa rendersi più evidente il progresso raggiunto al giorno d'oggi in questo ramo di trasformazione.

Si facevano agire sull'olio (ed in qualche fabbrica è usato ancora qualcuno di questi processi): acido cloridrico e biossido

[1] *Ann. Soc. Chim.*, 1905, Vol. XI, Fasc. IV.

di manganese — acido solforico e biossido di manganese — acido nitrico e clorato potassico — acido cloridrico o solforico e bicromato potassico — acido solforico e permanganato potassico — acido cloridrico o solforico e solfito sodico — acido solforico diluito solo o con aggiunta di alcool — soda caustica — cloruro di zinco — acqua ossigenata, ecc., ecc.

Per ognuna di queste reazioni si consigliavano le proporzioni in modo da variare entro certi limiti la percentuale, rispetto all'olio, dell'agente decolorante, cloro o ossigeno o anidride solforosa, ecc.; occorrevano recipienti appositi, replicati lavaggi, settimane di riposo, filtrazioni.

Quanto ai risultati, se per altri olî possono riuscire soddisfacenti, non è così per l'olio di lino. L'azione non è sempre costante, e se poi il lavaggio non è perfetto, quando l'olio s'impasta coi colori dà luogo alla formazione di granelli duri che ne guastano l'omogeneità.

Il massimo difetto di questi processi consiste nel far subire all'olio delle profonde modificazioni, tanto da cambiarne notevolmente le sue proprietà più caratteristiche.

Non è così invece se si adoperano le *terre decoloranti*, le quali hanno oramai sostituito efficacemente gli accennati vecchi sistemi. Tali terre non alterano le proprietà più importanti dell'olio, non danno luogo a difetti ulteriori negli svariati usi ai quali esso è destinato, ne neutralizzano in parte la naturale acidità e producono costantemente identica azione. Per il loro uso, secondo la natura dell'olio (acidità, intensità di colorazione, ecc.), basta stabilire, con una prova di laboratorio, la percentuale d'adoperarne (generalmente dal 7 al 10), la temperatura e la durata dell'agitazione, e si può essere sicuri del risultato finale. Anche dal lato economico offrono seri vantaggi.

La costituzione chimica di queste *terre decoloranti* è quasi sempre la stessa. Abbondano di silice ed allumina ed in secondo luogo contengono calce, magnesia, soda, potassa, tracce di ferro, acido carbonico ed acqua. È bene, prima dell'uso, eliminare l'umidità con l'essiccazione, o meglio la calcinazione. Si evita così la schiuma quando si mettono nell'olio e la loro azione riesce molto più energica.

Nell'acquisto di queste terre devesi tener conto del grado di finezza. Ve ne sono delle granulose, delle fini e delle finissime. Queste ultime sono da preferirsi per l'olio di lino, e fra queste riescono più efficaci le più chiare, perchè contengono generalmente minore quantità di sali di ferro la cui azione è dannosa nella decolorazione. Alcune terre si presentano di color

grigio chiaro, altre grigio oscuro ed altre nere. Queste ultime sono mescolanze delle su dette terre e nero animale e riescono di grande efficacia.

Dopo la filtrazione dell'olio decolorato si pressa il residuo terroso, e dopo estratto il grasso coi soliti sistemi, si calcina e si può nuovamente usare questa terra ripristinata per successive decolorazioni, previa aggiunta di $^1/_3$ circa di altra terra non ancora usata. La spesa di decolorazione così viene molto ridotta.

Meno è colorito e meno è acido l'olio, più facilmente si lascia decolorire. Sono da preferirsi gli olî di semi nazionali o Bombay, mentre gli olî di semi Plata o Russia, notevolmente acidi e coloriti, è bene che subiscano, prima dell'agitazione colla terra, una conveniente neutralizzazione con alcali deboli.

Dopo la decolorazione l'olio non deve mai lasciarsi lungo tempo in recipienti di ferro, perchè gradatamente ingiallisce e questa nuova colorazione difficilmente gli si può togliere.

Cottura dell'olio.

Per aumentare la naturale seccattività l'olio di lino può cuocersi o solo o in presenza di sali metallici.

Nel primo caso si ottengono alcune specie di *vernici* cosidette *deboli*, *medie*, *forti*, *mordenti*, secondo l'aumentata loro densità, che nelle ultime raggiunge consistenza quasi solida.

Sulla durata e sulla temperatura di tali cotture semplici, variano di molto le opinioni dei chimici che se ne occupano; io ritengo che per ottenere i migliori risultati si debba riscaldare l'olio gradatamente fino a 250° C., facendolo in pari tempo attraversare da un'abbondante corrente d'aria, e durare l'operazione fino a raggiungere la voluta densità.

È consigliabile mescolare all'aria dell'ossigeno o dell'ozono, nel qual caso si ha economia di tempo e di calore, non occorrendo riscaldare l'olio a quella elevata temperatura e cessando anzi del tutto il riscaldamento quando s'inizia il processo d'ossidazione, perchè questo continua da sè sviluppando il calore necessario pel suo completarsi.

Con questo sistema si ha ancora il serio vantaggio della diminuzione del calo, che può considerarsi per la

vernice	*debole*	circa	2	%
"	*media*	"	4	"
"	*forte*	"	6 a 8	"
"	*mordente*	"	12 a 14	"

Parecchi chimici hanno pure studiato il problema di rendere l'olio di lino seccativo a freddo, ma i risultati non hanno trovato la desiderata applicazione nella grande industria. Recentemente Molinari e Soncini, nella seduta del 1° aprile 1905, depositavano un loro processo in busta suggellata alla Presidenza di questa Società Chimica, ed io auguro agli autori che la loro scoperta trovi presto ampia applicazione, segnando un vero successo in questo ramo d'industria la fabbricazione d'un olio di lino *rapidamente seccativo ed esente di sali metallici.*

L'uso delle su accennate *vernici* è molto limitato in confronto a quello dell'*olio di lino cotto* propriamente detto, base della pittura ad olio, delle vernici grasse, degli stucchi, smalti, mastici, ecc.

Il prodotto finale solido risultante dall'ossidazione completa dell'olio di lino è la linosina (di Mulder). Essa si forma per azione dell'ossigeno e, perchè questo passi rapidamente dall'atmosfera nell'olio, ha bisogno della presenza d'un metallo che funzioni da veicolo. I sali metallici più usati per questo scopo sono quelli di piombo e di manganese e si fanno reagire coll'olio a 150-180° C. Basta di essi introdurne la quantità sufficiente per prendere all'aria e cedere all'olio la quantità di ossigeno necessaria per la sua completa ossidazione mano mano ed a misura che questa si produce. Con alcuni recentissimi processi basta riscaldare l'olio a soli 120° C.

Ho constatato che la percentuale metallica di piombo e manganese da immedesimare nell'olio e che basta a renderlo convenientemente seccativo è di circa 0,15. Si ha un olio di bel colore, essiccante in 8 ore e che lascia, dopo la cottura, minima quantità di sedimento.

Tale sedimento si produce abbondante nei primi giorni dopo la cottura e poi mano mano diminuisce fino a cessare quasi del tutto. È necessario quindi che l'olio uscito dalle caldaie resti per un paio di mesi almeno ad invecchiare in appositi serbatoi. Solo così si può evitare che un olio cotto messo limpido nei fusti vi si intorbidi col tempo, dando luogo ad un deprezzamento che in realtà è ingiusto, perchè, a parte la scomparsa limpidezza, resta immutata la sua seccatività.

Una volta l'olio di lino si cuoceva con litargirio e con terra d'ombra. Si sospendeva tale mescolanza entro sacchetti nell'olio e si riscaldava per un paio di giorni verso 180° C. a fuoco diretto. Il contenuto di tali sacchetti induriva e si rendeva inservibile, sicchè per la piccolissima quantità di ingredienti che restava nell'olio era esagerata quella che se ne consumava.

Al sistema di cottura con litargirio e terra d'ombra altri ne seguirono e sarebbe lungo farne tutta la storia. Cito invece alcuni fra i più importanti *seccativi*, usati al solo scopo di dare un'idea della farraggine di processi di cottura che ne sono derivati.

Piombo. — Acetato, borato, carbonato, manganato, permanganato, oleato, ossido, silvinato.

Manganese. — Oltre i suddetti, cloruro, solfato,

Zinco. — Acetato, carbonato, silvinato, solfato.

Alluminio. — Oleato, silvinato.

Calcio. — Oleato, ossido, silvinato, e poi silvinato di magnesio, di bario, di rame, ecc.

Tutti questi prodotti, variamente impiegati davano in pratica risultati poco soddisfacenti ed era un continuo succedersi di prove, che si scartavano l'una dopo l'altra, lasciando sempre insoddisfatto il desiderio dei fabbricanti e dei consumatori, che doveano constatare la superiorità del prodotto estero.

Un vero progresso si ebbe quando abbandonando i sistemi empirici, si diede alla cottura dell'olio di lino un indirizzo scientifico moderno, l'unico che spiegando i fenomeni di trasformazione, che dovevano avvenire in seno all'olio, fosse in grado di guidare l'operazione di cottura nelle condizioni più opportune. Infatti, oggi si può immedesimare nell'olio quella data quantità di seccativo che più si ritiene conveniente, ottenendo costantemente un olio cotto del colore che si desidera, limpido ed essiccante in un determinato numero di ore. Oggi il nostro olio di lino cotto ha gradatamente conquistato i mercati nazionali, battendo le più accreditate marche estere, ed è a sperare che simile conquista possa estendersi fuori d'Italia, nelle piazze lontane dai varî centri di fabbricazione, quando la Dogana non ne fosse più il maggiore ostacolo.

Data la grande quantità di seccativi disponibili si può supporre che si possano impiegare i sali di parecchi metalli per avere un buon olio cotto. In effetti non è così. Il migliore olio si ottiene col primitivo uso del piombo e manganese; tutto sta nel modo d'immedesimarvelo. Veramente il primo di questi due metalli si dovrebbe escludere, anzitutto perchè aumenta l'intensità di tinta dell'olio, ciò ch'è un inconveniente per gl'impasti coi colori chiari, poi perchè annerisce i pigmenti contenenti solfuri metallici, colori vivi come il giallo di cadmio, il vermiglio, il bleu d'oltremare, ecc., ed inoltre perchè i colori delicati vengono alterati dall'olio esposto all'azione dell'acido solfidrico, che non manca nell'aria delle città. Si dovrebbe quindi cuocere con soli sali di manganese, ma in tal caso la seccatività

lascia molto a desiderare. Lo stesso olio, cotto nelle identiche condizioni, con solo manganese essicca in 24 ore, mentre (con lo stesso % di parte metallica) con piombo e manganese essicca in 6 ore, ed anche meno.

Se molte ragioni militano, quindi, ad escludere il piombo nella cottura dell'olio di lino, d'altro canto, per la richiesta seccatività, il suo uso resta indispensabile, meno per quei casi nei quali assolutamente deve escludersi.

Per certi usi speciali occorre un olio che essicchi rapidamente; attualmente il massimo raggiunto di tale rapidità è di 4 ore.

Per altri usi speciali si richiede un olio di lino cotto *chiaro*. Si fabbrica a tale scopo un tipo essiccante in 12 ore e che differisce pochissimo pel suo colore dall'olio di lino crudo. Per tale preparazione sono da molti consigliati l'ossalato ed il borato di manganese, l'acetato di zinco e qualche altro sale. Io non sono di questo parere, perchè questi sali sono pochissimo solubili nell'olio a 100-120° C.; se si oltrepassa tale temperatura la tinta rapidamente si carica; col loro uso resta una velatura nell'olio persistente per lungo tempo; ed inoltre, l'olio che si ottiene non essicca in meno di 48 ore, olio che così non è ritenuto commerciabile.

Spesso vengono attribuiti all'olio di lino cotto parecchi difetti provenienti da altre cause. Così un errore dei consumatori è quello di pretendere che un olio cotto essicchi egualmente con qualunque genere di colore venga impastato. Mentre la biacca ed il minio si combinano assai facilmente cogli acidi dell'olio di lino, l'ossido di zinco è più lento ed ancora di più lo è l'ossido d'antimonio. In effetti, più le proprietà basiche di un dato colore sono accentuate, più riesce energica la sua azione seccativa, azione seccativa che riesce nulla quando trattasi di colori che restano inerti coll'olio, come il solfato di bario, il solfato di piombo, il nerofumo.

Da queste considerazioni ben si capisce come coi moderni surrogati dei colori (in particolar modo della biacca che in luogo di carbonato basico di piombo è costituita da mescolanze di solfato di piombo, solfato di bario, solfuro di zinco) un olio non possa comportarsi come quando s'impasta con prodotti esenti di sofisticazioni.

Ancora: uno degli usi più importanti dell'olio di lino cotto è la fabbricazione delle *vernici grasse*, sulla cui riuscita influisce

469692

indubbiamente la qualità e la perfetta cottura dell'olio. Un eccesso di seccativo rende la vernice fragile o lascia una superficie bianca, mentre se il seccativo scarseggia o se l'olio è di cattiva qualità, per sofisticazione e imperfetta cottura, la vernice stenta assai a seccare. Epperò non tutti i difetti delle vernici si devono attribuire all'olio. Perchè, la superficie bianca può d'altro canto provenire dalla presenza di gomme tenere; come la fragilità, dalla cattiva qualità delle gomme o da scarsezza d'olio o da applicazione sopra uno strato troppo spesso; un eccesso di olio lascia la superficie quasi brillante fin dal primo strato ed allora non è possibile darne un secondo per arrivare alla brillantezza voluta; una vernice può stentare a seccare se applicata in giornata d'inverno in locali umidi; può affondare se l'essenza di trementina è in eccesso, o se lo strato è disteso sopra uno precedente non completamente secco; al contrario, può gonfiare se scarseggia il solvente o se applicata in soverchia quantità; finalmente la velatura può provenire da insufficiente cottura delle gomme o da presenza nell'aria di eccessiva umidità. Sicchè, la qualità delle gomme, la più o meno perfetta cottura di esse, la quantità di essenza di trementina che si aggiunge, la proporzionalità fra questi costituenti e l'olio, e persino la maniera di distendere una vernice, sono tutte cose indipendenti dalla qualità dell'olio di lino cotto al quale erroneamente spesso si sogliono attribuire gli accennati difetti.

I fabbricanti di vernici dovrebbero ben comprendere che la loro industria è strettamente legata a quella dell'olio di lino, ed il progresso dell'una dipende da quello dell'altra. Dovrebbero quindi favorire solo le grandi fabbriche. Esse, dopo lunghi anni di esperienze e forti spese d'impianti, sono riuscite ad ottenere la costanza e la perfetta qualità dei loro prodotti. L'olio delle piccole fabbriche, se non per sofisticazione, per lo meno per la qualità scadente, non è certo quello che occorre ad una fabbrica di vernici, di linoleum, o di altri generi importanti, per la buona riuscita dei quali la materia prima, olio di lino, deve costantemente presentare gli stessi requisiti.

***

Per le sofisticazioni dell'olio di lino cotto valga quanto ho detto per l'olio crudo, tenendo conto che la densità, il grado termico e l'acidità aumentano mentre diminuisce il numero di iodio.

Tali variazioni sono più o meno accentuate secondo la durata dell'aerazione, la temperatura di cottura, la qualità e la quantità degli ingredienti aggiunti, l'età dell'olio.

Sottoprodotti.

Dei veri sottoprodotti non vi sono in questa industria. Poca importanza ha la *mondiglia,* scarto che resta nella pulitura del seme, costituita in grande parte da semi estranei e venduta come mangime di volatili.

È pochissima la *morchia* che resta in fondo alle vasche di deposito dell'olio e che trova uso nella fabbricazione dei mastici.

La *terra* adoperata per la decolorazione può sostituire efficacemente la terra di Verona nella fabbricazione dei mastici. All'estero è estesissimo questo impiego; in Italia non è generalizzato ancora perchè si tiene molto al coloro chiaro, che viene in parte guastato; ma ritengo che finirà col tempo coll'essere apprezzata, trattandosi d'un prodotto incontrastabilmente migliore delle terre generalmente usate allo stesso scopo.

Di maggiore importanza è il sedimento che lascia l'olio di lino cotto nel suo stagionamento e che costituisce il *fondame d'olio cotto* Esso è ricco di prodotti eminentemente seccativi e trova facilissimo impiego, diluito con altro olio, nell'impasto con colori oscuri.

Esaurita l'esposizione chimico-tecnica di questa industria, termino riassumendo in 2 tavole le cifre del movimento commerciale degli ultimi cinque anni del seme e dell'olio di lino in Italia, dedotte dalle statistiche pubblicate dal Ministero delle Finanze.

Nella tavola del seme le cifre date sono complessive per il lino ed il colza, mentre questo rappresenta appena $^1/_{10}$ essendo i $^9/_{10}$ esclusivamente lino. Nè in queste tavole è segnato il movimento di esportazione del panello, mentre già da qualche anno in Inghilterra, Svizzera, Germania, ne sono stati spedite delle quantità rilevanti.

Una buona metà del seme importato viene lavorato da poche grandi fabbriche, l'altra metà da quelle di media e piccola importanza, queste ultime numerosissime, ed i prodotti delle quali hanno consumo locale.

Tutte le fabbriche d'olio di lino si trovano in Piemonte, Lombardia, Veneto, Liguria e Toscana. Mancano completamente nel resto d'Italia.

Quel che sopratutto risulta dalle cifre statistiche raccolte (a parte la maggiore o minore importanza dei varî Stati sulle quantità di seme e di olio che commerciano con l'Italia) è la rilevante e sempre crescente quantità di seme che viene importata per valori considerevoli, circa 48 milioni di lire in soli cinque anni. Sorge spontanea la domanda: Perchè le vaste estensioni di terreno incolte che più si presterebbero, come la Maremma, non vengono adibite alla coltivazione del lino? Il fatto che nel Cremonese ed in Sicilia vegeta benissimo tale pianta, indica chiaramente che tutta la regione italiana compresa fra quei limiti estremi è atta a questa coltivazione. Quale nuova fonte di ricchezza non si schiuderebbe per la nazione se si pensa che oltre al seme si potrebbe lavorare la fibra tessile?!

Inoltre, esaminando le cifre riguardanti il commercio dell'olio, si nota che questa industria presenta un crescente sviluppo che finirà col liberarla dalla dipendenza dell'estero, ora che i suoi prodotti hanno raggiunto la desiderata perfezione. Ciò indica pure che le industrie da essa dipendenti hanno seguito lo stesso notevole progresso; ma è questo il momento d'arrestarci? Al di là d'un certo limite non potrà progredire la fabbricazione delle vernici, dei colori ad olio, del linoleum, ecc., se oltre al consumo interno, non ne viene favorita l'esportazione. Quindi l'industria dell'olio di lino e tutte le altre che ne derivano dovrebbero trovare nel Governo valide agevolazioni. Solo così non ci arresteremmo nel cammino ascendente finora conseguito. Sarebbe poi gravissimo errore, che porterebbe assai tristi conseguenze, vôler gravare il dazio sul seme lino a scopo protettivo dell'olivicoltura, quando è chiaramente noto che l'olio di lino, non solo è esclusivamente destinato alla fabbricazione di prodotti industriali, ma la sua presenza nell'olio di olivo è assai facilmente riconoscibile e quindi evitabile.

Coltivazione indigena del seme ed impulso all'esportazione dell'olio sono quindi una mèta alla quale dovrebbero tendere gli sforzi riuniti di agricoltori, industriali e commercianti, agevolati dal Governo, per portare un notevole contributo al benessere ed alla prosperità del paese.

Marzo 1906.

Oleificio Gaslini, fabbrica di Sampierdarena.

Commercio generale dei semi di lino e colza in Italia.

Importazione Anno 1900	Importazione 1901	Importazione 1902	Importazione 1903	Importazione 1904	Stati di provenienza o di destinazione	Esportazione Anno 1900	Esportazione 1901	Esportazione 1902	Esportazione 1903	Esportazione 1904
2124	3080	614	207	585	Austria-Ungheria	—	36	46	94	122
—	—	339	—	—	Belgio	3963	—	—	—	—
200	367	1201	190	524	Francia	275	36	—	—	—
—	—	163	709	—	Germania	—	.	—	—	119
750	—	1206	1178	467	Inghilterra	2042	1547	1007	3034	2346
—	—	-	—	—	Olanda	—	—	—	29	—
56	—	.	—	119	Grecia	—	—	—	—	—
24276	6011	14930	8095	3912	Russia	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Spagna	239	—	—	—	—
—	—	656	389	1969	Romania	—		—	—	—
—	—	100	—	—	Svizzera	2685	122	400	1248	61
11473	20318	27464	5592	1990	Turchia Europea	—	—	—	—	—
50	2521	2577	3430	686	Turchia Asiatica	—	-	—	—	—
156656	190159	229125	254413	391784	Indie Inglesi	—	—	—	—	—
2685	—	—	—	1052	Altri possedim. (Asia)	—	—	—	—	—
165	—	..	—	—	Possedimenti olandesi	—	—	—	—	—
5880	10811	2055	8326	—	Stati Uniti	—	95	—	—	—
69677	74115	39158	47500	29806	Argentina (Plata)	327	—	75	257	—
—	122	243	80	—	Brasile	—	—	15	.	—
—	—	910	93	—	Algeria e Tunisia	—	—	—	—	—
—	—	—	64	—	Egitto	—	—	—	—	—
—	—	2966	495	—	Marocco	—	—	—	—	—
—	—	—	84	36	Eritrea	—	—	—	—	—
273992	307696	323767	330845	432930	Totale quintali	9531	1836	1553	4662	2679
9589720	10769360	11331845	11579575	14286690	Valore lire italiane	333585	64260	54355	163170	88407

Commercio generale dell'olio di lino in Italia.

IMPORTAZIONE

Stati di provenienza o di destinazione	Anno 1900		1901		1902		1903		1904	
	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo
Austria-Ungheria	21	41	23	—	41	—	17	—	20	30
Belgio	—	—	66	—	15	—	71	24	73	—
Francia	23	14	106	—	47	38	251	61	335	48
Russia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Germania	89	—	109	157	274	100	291	57	503	50
Inghilterra	2402	1438	3691	1215	2284	935	1901	714	1999	691
Olanda	52	15	59	71	60	84	26	—	124	—
Spagna	—	—	—	—	—	—	17	—	—	—
Svizzera	—	—	26	16	21	—	—	—	25	—
Egitto	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Colonia Eritrea	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stati Uniti	—	—	—	—	—	—	76	—	570	—
Turchia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argentina	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Brasile	—	—	—	—	22	—	38	—	—	—
Provviste di bordo bast. naz.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Provviste di bordo bast. esteri	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Totale quintali	2550	1545	4080	1459	2764	1157	2856	2688	3649	809
Valore lire italiane	170850	122415	301920	125474	193480	96031	188160	71049	255430	68765

ESPORTAZIONE

Stati di provenienza o di destinazione	Anno 1900		1901		1902		1903		1904	
	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo	cotto	crudo
Austria-Ungheria	—	38	455	—	276	45	116	33	287	—
Belgio	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Francia	50	—	—	—	—	15	—	—	39	—
Russia	—	—	—	—	—	—	34	—	—	—
Germania	351	28	77	39	21	—	—	—	—	—
Inghilterra	—	—	46	55	—	—	—	—	—	—
Olanda	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Spagna	38	—	35	—	—	—	17	—	—	—
Svizzera	53	22	25	31	36	19	—	33	—	102
Egitto	—	—	—	—	30	—	—	—	234	—
Colonia Eritrea	27	—	11	—	44	15	36	—	24	—
Stati Uniti	—	—	32	—	40	—	70	25	16	—
Turchia	—	13	—	37	—	—	—	—	—	—
Argentina	—	—	—	—	37	—	139	—	95	—
Brasile	—	—	—	—	—	—	—	16	—	—
Provviste di bordo bast. naz.	—	—	—	—	710	300	700	234	569	155
Provviste di bordo bast. esteri	—	—	—	—	221	87	162	70	347	67
Totale quintali	519	101	681	162	1415	481	1323	411	1671	324
Valore lire italiane	43093	8927	60474	13932	105930	39923	97810	34113	121680	27540

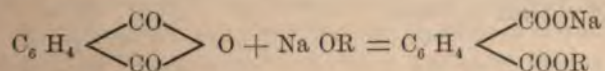
SULLA PRESENZA DEL L-BORNEOL NELL'ESSENZA DI GEMME DI *PINUS MARITIMA* MILL.

Nota di **E. Belloni**

presentata nella seduta del 24 marzo 1906.

In una nota di recente pubblicata (¹) sull'essenza di gemme di *Pinus maritima* Mill. ho indicato i valori delle principali costanti fisiche e chimiche di tale essenza, ed ho esposto il risultato dei miei studî sui suoi costituenti. Prendendo in esame successivamente gli acidi liberi ed eterificati, i terpeni e gli alcool, ero giunto ad identificare diversi acidi della serie grassa satura, con prevalenza dell'acido caprilico, ad accertare la presenza del l-pinene e ad ammettere che il limonene entrasse a far parte dell'essenza o in una delle due modificazioni otticamente attive, o nella forma inattiva, cioè come dipentene. Però, benchè il profumo dell'essenza e l'analogia con gli altri olii essenziali di conifere lasciassero sospettare la presenza di borneol libero od eterificato, i miei sforzi per identificarlo, sia separandolo per congelamento dalla frazione 190°-260°, sia servendomi del metodo Duyk, avevano avuto esito completamente negativo. Avendo ora avuto modo di prepararmi altro materiale, ho ripreso lo studio dei costituenti ossigenati dell'essenza di gemme di *Pinus maritima* Mill. servendomi del metodo Tiemann e Krüger (²).

Secondo questi autori facendo reagire l'alcoolato sodico dell'alcool terpenico (ottenuto per azione del sodio sull'essenza) con l'anidride di un acido bibasico, si forma il sale doppio di sodio e del radicale alchilico. Supponendo di servirsi dell'anidride ftalica si avrebbe:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + Na\,OR = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COONa \\ COOR \end{matrix} \right.$$

dove R indica il radicale alchilico. Lo ftalato così ottenuto viene estratto per agitazione con acqua, quindi saponificato con soda caustica alcoolica: si separa per cristallizzazione lo ftalato sodico dalla soluzione alcoolica dell'alcool terpenico, e questo si ottiene

(¹) *Annuario della Società Chimica di Milano*, XI, 1905, pag. 236.
(²) *Berichte d. Deut. Chem. Gesel.*, XXIX, 1896, pag. 901.

allo stato puro per diluizione con acqua. Seguendo questo metodo sono riuscito a individuare il l-borneol nell'essenza in esame.

Le gemme ricevute erano divise in 4 partite, di cui la I e la II costituite da gemme fresche, la III e la IV da gemme parzialmente essiccate. Le costanti fisiche e chimiche delle quattro essenze corrispondenti sono le seguenti:

	I	II	III	IV
Resa °/₀ di gemme	0,856	0,867	0,811	0,892
d_{15°	0,8797	0,8805	0,8890	0,8848
$[\alpha]_D^{15^\circ}$	— 29° 40'	— 30° 48'	— 24° 45'	— 26° 17'
$n_D^{20^\circ}$	1,4795	1,4812	1,4820	1,4780
I_a	1,17	1,10	3,77	2,32
I_e	4,53	3,21	4,73	3,87
I_s	5,70	4,31	8,50	6,19
I_s dopo acetilazione	22,80	27,41	23,20	31,60
Acidi liberi % (¹)	0,30	0,28	0,97	0,59
Eteri % (²)	1,58	1,12	1,67	1,37
Alcool (³) libero %	5,08	6,78	5,19	7,83
" combinato %	1,25	0,89	1,31	1,07
" totale %	6,33	7,67	6,50	8,90

(1) Calcolato come acido caprilico $C_7H_{15}COOH$.
(2) " " acetato di bornile $C_{10}H_{17}O . CO . CH_3$.
(3) " " l-borneol $C_{10}H_{18}O$.

Come si vede le quattro essenze ora ottenute diversificano alquanto nella percentuale di eteri e di alcool libero da quella ottenuta la prima volta. È molto probabile che questo sia dovuto al diverso stato di maturità delle gemme di varie partite e di provenienza diversa.

Identificazione del l-borneol.

Per questa ricerca sottoposi a distillazione frazionata 500 gr. di essenza previamente saponificata, e, raccolta la porzione 190°-250°, la frazionai nuovamente in due parti, di cui la prima andava da 190° a 205° ed era distillata la massima parte verso

i 197°, la seconda da 205° a 250°, ed era distillata la massima parte da 210° a 215°.

Frazione 190°-205°. — Dato che la maggior parte della frazione era passata verso i 197°, supposi che questa frazione contenesse del linalol, che bolle a 198°. Eseguii la ricerca di questo alcool col metodo Dœbner [1], basato sulla trasformazione del linalol per ossidazione in citral, e sulla caratterizzazione di quest'ultimo colla formazione dell'acido citril-β-naftocinconinico.

La ricerca, che ebbe esito negativo, fu condotta come segue:

6 gr. della frazione 190°-205° vennero agitati in imbuto a rubinetto con una soluzione di 15 gr. di bicromato potassico in 70 gr. d'acqua e con 10 gr. di acido solforico. Il liquido si riscaldò fortemente, e col riposo si separò uno strato oleoso che lavai con acqua per liberarlo dall'acido, e distillai in corrente di vapor d'acqua. Sciolsi il distillato in alcool assoluto, aggiunsi gr. 6 di acido piruvico e gr. 10 di β-naftilammina, indi riscaldai per 4 ore a b.m. in un pallone munito di refrigerante a ricadere. Per raffreddamento, in caso fosse stato presente linalol nella frazione 190°-205°, avrebbe dovuto separarsi l'acido citril-β-naftocinconinico in cristallini gialli fondibili a 197°, ma questo non avvenne.

Frazione 205°-250°. — Sciolsi questa frazione in doppio volume di etere, indi aggiunsi poco a poco alla soluzione del sodio in pezzetti minutissimi. Si formò lentamente un deposito finamente diviso che raccolsi e lavai con etere; indi, sospesolo nell'etere, aggiunsi dell'anidride ftalica, e tenni agitata la miscela per 5 giorni, in capo ai quali si era depositato in minuti cristallini lo ftalato di sodio e del radicale alcoolico. Estrassi questo composto per agitazione con acqua, filtrai la soluzione acquosa e l'acidificai con acido cloridrico; estrassi in imbuto a rubinetto con etere e per evaporazione di questo ottenni un composto cristallino che depurato per successive cristallizzazioni dall'etere con trattamenti con nero animale fondeva a 165°. Questo punto di fusione coincide molto bene con quello dello ftalato acido di l-bornile che è a 164°5 (Haller).

Lo ftalato così ottenuto venne saponificato con soda alcoolica, e lo ftalato sodico venne separato per cristallizzazione. L'alcool madre venne diluito con acqua; e si separò così il

---

[1] *Berichte d. Deut. Gesel.*, XXVII, pag. 2025.

l-borneol, che estratto con etere di petrolio e cristallizzato in questo solvente fuse a 205°.

Anche l'essenza di gemme di *Pinus maritima* Mill. contiene dunque come le altre essenze di abietinee il l-borneol.

Dal Laboratorio d'analisi dello Stabilimento
Carlo Erba in Milano.

LA CRIOSCOPIA APPLICATA ALL'ANALISI DEL LATTE.

Nota del Dott. **E. Grüner**
presentata nella seduta del 7 aprile 1906.

Una delle frodi più semplici e comuni praticate nella vendita del latte è l'annacquamento. Quantunque, data la grande importanza che il latte presenta nella alimentazione umana, si cerchi di esercitare sul commercio di esso un controllo rigoroso, questo non può essere in realtà molto efficace, mancando noi al presente di un metodo, il quale ci possa indicare con sicurezza e direttamente se un latte è genuino, oppure se fu adulterato mediante aggiunta d'acqua.

Già l'ing. Billitz, direttore della Latteria di Locate Triulzi, in una sua nota pubblicata qualche anno fa in questo *Annuario* (1), rilevava come i metodi finora proposti per riconoscere direttamente l'annacquamento del latte siano ben lungi dall'offrire garanzie sufficienti, perchè si possa introdurli nella pratica del controllo. Infatti, la ricerca dei nitrati o dei solfati nel latte, la determinazione del peso specifico del siero di latte, o la determinazione della quantità di azoto presente nel latte dopo la separazione della caseina, sono altrettanti metodi che vennero volta a volta proposti, ma che non poterono essere adottati, mancando della sicurezza necessaria per un efficace controllo. Così, in difetto di metodi diretti, si è dovuto stabilire nei diversi Regolamenti d'igiene che il latte destinato al consumo debba contenere una data quantità di grasso e di residuo, fissando dei limiti al di là dei quali si ritiene annacquato. Ma dovendo questi limiti essere limiti minimi e, d'altra parte, presentando il latte variazioni abbastanza rilevanti nella sua composizione, ne deriva che

---

(1) *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1902, fasc. VII.

se le frodi possono essere limitate, non sono mai però completamente eliminate.

Da alcuni anni venne proposto, per scoprire l'annacquamento, un metodo il quale si fonda su una proprietà fisica del latte: la costanza nel punto di congelamento; ed è appunto su questo metodo e sul suo valore per il controllo del latte che io ho creduto opportuno compiere alcune ricerche.

Fin dal 1891 Dreser aveva trovato che il punto di congelamento del latte presso le varie specie animali era costante. Nel 1895 Winter stabilì che il siero sanguigno ed il latte sono equimolecolari, e che la loro concentrazione è la stessa nelle diverse specie animali esaminate; ne risulta quindi che i due liquidi hanno la stessa temperatura di congelamento, e questa temperatura è costante e sensibilmente eguale a — 0,55. Qualche tempo prima della pubblicazione dei lavori di Winter, anche Beckmann aveva riconosciute le deboli variazioni che presenta il punto di congelazione del latte, variazioni comprese fra — 0,54 per il latte d'estate e — 0,58 per il latte d'inverno. Questi due studiosi rilevarono tosto la grande importanza pratica della costanza nel punto di congelamento, per il controllo del latte.

È ben noto dai lavori di Raoult che se si disciolgono nello stesso peso di acqua delle sostanze qualunque prese nel rapporto dei loro pesi molecolari, tutte le soluzioni hanno il medesimo punto di congelamento o, in altre parole, le soluzioni di concentrazione molecolare eguale hanno lo stesso punto di congelamento. Ora se consideriamo il latte come un liquido in cui sia disciolto un determinato numero di molecole ogni aggiunta di acqua, avendo per effetto di diluire questa soluzione, tende ad abbassare il valore della costante nel punto di congelamento di una quantità sensibilmente proporzionale agli annacquamenti effettuati o, in altre parole, la temperatura di congelazione si avvicina man mano al punto di congelazione dell'acqua pura, cioè allo 0°.

La crioscopia non serve a svelare l'eventuale scrematura del latte, essendo la materia grassa semplicemente in sospensione nel liquido. Così pure la pastorizzazione e la sterilizzazione operati in recipienti chiusi non modificano il punto di congelamento: questo si innalza invece coll'ebollizione del latte all'aria libera, venendosi ad aumentare la concentrazione molecolare del liquido.

Molte ricerche crioscopiche del latte furono compiute in questi ultimi anni: accenniamo alle ricerche di Ducros e Imbert, di Barthel a Hamra in Svezia, di Bomstein a Mosca, di Nencki e Podczaski a Varsavia, di Allemann a Zurigo, di Crispo ad Anversa, di Parmentier a Parigi. Tutti questi sperimentatori confermarono i risultati ottenuti da Winter, che cioè il punto di congelamento è sensibilmente costante ed eguale a — 0,55: le oscillazioni estreme di esso sono comprese fra — 0,54 e — 0,57, e che quindi la crioscopia può essere di buon sussidio per scoprire l'annacquamento del latte.

È opportuno però rilevare che qualche studioso ottenne risultati alquanto diversi. Così, secondo Bordas e Génin, il punto di congelamento può variare da — 0,44 a — 0,56; il dott. Jacoangeli, per il latte della campagna romana, trovò variazioni da — 0,556 a — 0,59; il dott. Maiocco a Torino riscontrò oscillazioni comprese fra — 0,52 e — 0,565, con un punto di congelamento medio di — 0,53. Questi risultati possono far sorgere il dubbio che, al contrario di quanto fu sostenuto da Winter e da altri, sul punto di congelamento esercitino qualche influenza la razza dell'animale, il metodo d'allevamento o l'alimentazione. Se ciò fosse, scemerebbe assai l'importanza del metodo crioscopico per il controllo del latte; io ho creduto interessante, valendomi dei mezzi dell'Istituzione Agraria dott. A. Ponti, compiere alcune ricerche nell'intento di studiare entro quali limiti oscilla il punto di congelamento del latte dei dintorni di Milano, e in secondo luogo il valore del metodo per la ricerca dell'annacquamento (1).

***

I campioni di latte da me esaminati furono circa un centinaio, provenienti da aziende diverse situate nelle vicinanze di Milano. Per la determinazione del punto di congelamento mi servii di un apparecchio crioscopico Beckmann, con termometro differenziale diviso in centesimi di grado. L'operazione riesce oltremodo semplice e rapida, cosicchè in un'ora si possono esaminare sei o sette campioni, specialmente se si ha cura di far subire ad essi un raffreddamento iniziale, portandoli vicino allo 0° mediante immersione in acqua ghiacciata. I campioni

---

(1) Questo studio venne pubblicato nei " Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere „ (Serie II, vol. XXXIX, 1906) e, completato ed esteso ad altre località della regione, verrà pubblicato nell'*Annuario* dell'Istituzione stessa. Per brevità mi limito qui ad un sunto del lavoro, rimandando il lettore per le tabelle e le cifre relative alle esperienze, alle pubblicazioni accennate.

prelevati il più delle volte rappresentavano il latte di una sola vacca, alcune volte quello di una intera mandria composta da numero ragguardevole di mucche. Come media di tutte le determinazioni eseguite ottenni un punto di congelamento = — 0,558, cifra sensibilmente concordante con quella data dal maggior numero di sperimentatori. Le oscillazioni massime furono — 0,535 e — 0,58, questi due numeri vennero però riscontrati solo una volta. Seguendo la traccia dei lavori di Winter e Parmentier, ho preso in esame l'eventuale influenza che la razza, il periodo di lattazione, l'età, l'alimentazione, la quantità di latte prodotto, possono esercitare sul punto di congelamento. Dalle ricerche compiute mi è risultato che la temperatura di congelamento è indipendente dalle condizioni accennate. Solo qualche influenza sembra avere la razza, ed infatti, mentre per il latte di vacche Schwitz, razza predominante nelle aziende dei dintorni di Milano, i valori più frequentemente osservati furono — 0,56 — 0,57, per il latte di vacche di razza Olandese o meticcie Schwitz Olandesi i valori medi riscontrati furono — 0,545 — 0,55. In ogni modo è opportuno notare che le oscillazioni sono molto ristrette; e che i campioni rappresentanti il latte di una intera mandria dànno sempre dei valori compresi fra — 0,55 — 0,56.

Esiste qualche relazione fra il punto di congelamento e la composizione del latte in residuo e grasso? Si è detto come la temperatura di congelazione del latte dipenda solo dalle sostanze disciolte nel liquido, nessuna o ben poca influenza eserciteranno il grasso e la maggior parte della caseina, che trovansi in sospensione nel latte. Avranno invece parte importante il lattosio e i sali disciolti e fra questi principalissimo il cloruro di sodio. Ad ogni modo, siccome qualche autore occupandosi dell'argomento ha affacciata l'idea dell'esistenza di una relazione fra il punto di congelamento, il residuo, e il grasso, ho creduto opportuno, per una ventina di campioni, eseguire, a fianco della ricerca crioscopica, anche l'analisi chimica, determinando la quantità di grasso, sostanze proteiche, zucchero di latte, ceneri e residuo. Dalle cifre ottenute risulta manifesto come non sia possibile stabilire relazione di sorta fra composizione chimica e punto di congelamento.

Mentre infatti il contenuto in grasso variò da 1,70 a 6,55 % ed il residuo da 10,35 a 15,55, invece la temperatura di congelazione presentò oscillazioni da — 0,54 a — 0,57, e queste non

furono affatto in relazione colla maggiore o minor ricchezza del latte in residuo e grasso.

***

Riguardo al valore del metodo per la ricerca dell'annacquamento, accennerò solo che in parecchi campioni di latte, preparati appositamente dal prof. Menozzi, direttore del Laboratorio di Chimica Agraria di Milano, ho sempre potuto, mediante questo metodo, distinguere agevolmente quelli di latte genuino dagli annacquati, indicando anche per questi ultimi, con sufficiente approssimazione, la quantità d'acqua aggiunta.

Alla bontà del metodo si fanno però da alcuni due obbiezioni: primo che la temperatura di congelamento aumenta col crescere dell'acidità del latte, e può quindi in questo modo celarsi un eventuale annacquamento; secondo che mediante l'aggiunta al latte annacquato di determinate sostanze, può togliersi al metodo ogni valore per la scoperta della frode.

Riguardo al primo appunto è certo che la fermentazione lattica, provocando la dissociazione delle molecole dello zucchero di latte, e aumentando il numero delle molecole disciolte determina un aumento nel punto di congelamento. Ma un latte il quale, per effetto della fermentazione ha subìto un aumento nel punto di congelamento da — 0,55 a — 0,58, quando è arrivato a questo limite, coagula rapidamente portato all'ebollizione; assume un odore acido ben spiccato.

Più grave è la seconda obbiezione Sono infatti parecchie le sostanze che aggiunte al latte possono determinare un aumento nel punto di congelamento, permettendo un consecutivo annacquamento che il metodo crioscopico non può svelare. Fra esse citiamo lo zucchero comune, lo zucchero di latte, la glicerina, il bicarbonato di soda. Appunto con queste sostanze mi fu relativamente facile il preparare soluzioni isotoniche del latte, mascherando un annacquamento del 5 o del 10 $^0/_0$. Ma oltre che il latte così adulterato presenta poi sempre qualche modificazione nelle qualità organolettiche, tali da metter il chimico sulla traccia della frode eseguita, adulterazione non è certamente così agevole da potersi compiere da persone che non posseggono nè i mezzi, nè le cognizioni, perchè la frode resti celata.

A me pare quindi dalle ricerche, che qui in breve riassunsi, di poter concludere: 1° che il punto di congelamento del latte puro e fresco è sensibilmente costante. Le variazioni per latte di singole vacche stanno fra — 0,535 e — 0,58; per il latte del

commercio, risultante dall'unione del latte di gran numero di vacche, non si hanno oscillazioni maggiori di — 0,54 — 0,57; 2° la determinazione del punto di congelamento è in grado, eseguita in unione e come complemento all'analisi chimica, di fornire preziose indicazioni intorno all'eventuale annacquamento del latte, perciò deve considerarsi, in grazia specialmente alla facilità e semplicità d'esecuzione, come un ottimo sussidio per rintracciare le falsificazioni.

Milano — Laboratorio di Chimica Agraria della
R. Scuola Superiore d Agricoltura.

Rivista dei Periodici

Chimica generale.

Pappadà M. — Sulla coagulazione dell'acido silicico colloidale. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, parte I, p 78, 1905).

I composti organici, non dissociati in soluzione acquosa, non coagulano l'acido silicico; lo coagulano invece le soluzioni di elettroliti. La coagulazione viene determinata dagli ioni; l'anione non ha influenza su di essa, mentre ve n'ha il catione; però l'ione H non ha azione coagulante. A. Coppadoro.

Padoa M. e **Galeati D.** — Sulle diminuzioni di velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee. — (Idem, p. 181, 1905).

Dalle esperienze si verrebbe a concludere che le diminuzioni di tale velocità sono tanto più forti quanto più grande è la molecola della sostanza disciolta; ma tale risultato è in parte contraddetto da altre esperienze, per cui si vede trattarsi di fenomeni molto complessi. A. Coppadoro.

Padoa M. — Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora: Nota I e II. — (Idem, p. 191-202, 1905).

Lo studio di tali equilibri è fondamento sulla determinazione dei punti di congelamento di miscele delle due sostanze: esse sono completamente isodimorfe, cioè dànno due serie di cristalli misti in tutti i rapporti, gli uni monoclini, gli altri monometrici. A. Coppadoro.

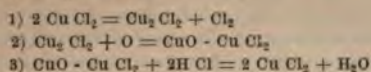
Levi-Bianchini L. — Sul punto critico di soluzioni saline diluite. — (Idem, p. 160, 1905).

Determinazioni su soluzioni diluite di parecchi sali in alcool metilico darebbero che la temperatura critica viene innalzata rilevantemente e proporzionalmente alla concentrazione. Sembra che anche la pressione critica delle soluzioni saline sia superiore a quella del solvente puro e aumenti con la concentrazione. A. Coppadoro.

Levi M. G. e **Bettoni V.** — La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro. — (Idem, p. 320, 1905).

Nel processo Deacon un miscuglio di acido cloridrico e aria viene fatto passare sopra della pomice imbevuta di un catalizzatore, che in generale è un sale di rame anidro, e che viene riscaldato a circa 400°. L'acido cloridrico in queste condizioni si scompone, ormando acqua con l'ossigeno dell'aria e si mette in libertà cloro.

La spiegazione che finora si dava di questo processo, usando il cloruro ramico, era fondata sulle reazioni seguenti:

1) $2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$
2) $Cu_2Cl_2 + O = CuO \cdot CuCl_2$
3) $CuO \cdot CuCl_2 + 2HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O$

Gli autori, per confermare tale ipotesi, tentarono di ottenere cloro sia partendo da cloruro rameoso sul quale facevano passare il miscuglio d'aria e acido cloridrico, sia partendo dall'ossicloruro, ma non ottennero mai cloro. L'ossicloruro poi non si trasforma punto in cloruro per azione dell'acido cloridrico secco. Questi fatti rendono insostenibile la spiegazione sovracitata. Se si considera poi che la scomposizione dell'acido cloridrico avviene anche per effetto del solfato di rame, di cloruri come quelli di nichel, manganese, magnesio, ecc., e anche con la semplice pomice scaldata fortemente, cioè con sostanze che, anidre, sono tutte avidissime d'acqua, si presenta l'ipotesi che questa avidità d'acqua sia la forza catalizzante; e che per essa l'acido cloridrico sia costretto a scomporsi più celermente secondo l'equazione

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

A. Coppadoro.

Zoppellari I. — Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rinfrangente. - Studio dei non elettroliti in soluzione. — (*Gazz. Chim. Ital.*, parte I, p. 355, 1905).

In certi casi, anche trattandosi di soluzioni di non elettroliti (p. es. naftalina in benzolo) si hanno variazioni nel potere rifrangente col variare della concentrazione delle soluzioni e queste variazioni possono essere dello stesso ordine di quelle che si riscontrano per gli elettroliti.

A. Coppadoro.

Bruni G. e **Mamelli A.** — Sull'esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione. — (Idem, p. 448, 1905).

Col metodo crioscopico, gli AA. riescono ai seguenti risultati: i cloruri di manganese, cobalto e rame corrispondono in soluzione di uretano alle formule semplici: $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$. — $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, sciolti in metano trattengono legata una parte delle loro acque di crist. L'acetamide è, in accordo colla sua alta costante dielettrica, un mezzo ionizzante assai energico. L'KI in essa sciolto è completamente dissociato; i cloruri anidri $MnCl_2$, $CoCl_2$ e $CuCl_2$ sono pure in essa fortemente dissociati. Sciogliendo in tale solvente gli idrati salini $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tutta l'acqua viene separata dalla molecola del sale.

A. Coppadoro.

Quartaroli A. — Sulla dissociazione graduale nell'acido mellitico. — (Idem, p. 470, 1905).

Per mezzo della velocità d'inversione del saccarosio, l'A. misura la costante di affinità dell'acido mellitico e dei suoi cinque sali sodici acidi: e trova che le costanti successive decrescono con legge differente da quella della maggior parte degli acidi polibasici, verificandosi specialmente fra la terza e la quarta costante un decremento troppo rapido, spiegabile ammettendo che la dissociazione graduale avvenga con ordine alterno rispetto alla posizione dei carbossili.

A. Coppadoro.

Elettrochimica.

Rossi E. — Di un nuovo metodo per la preparazione degli ossidi di azoto e conseguentemente dell'acido nitrico dall'aria compressa per via elettrica. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, parte I, p. 89, 1905).

L'A. studia la combustione dell'aria nella lampada Nernst. L'ossido d'azoto che si forma viene fissato dall'acido solforico. Le numerose esperienze portano alla con-

clusione, che nessuna influenza reale ha la velocità dell'aria sul rendimento in ossido d'azoto, rendimento che va invece diventando molto grande se si aumenti la pressione. Mentre coi processi precedenti si aggiungeva a mala pena il rendimento del 3 %, col processo dell'A., usando pressioni che vanno da 50 a 100 atm., si arriva al 35 % di ossigeno combinato per litro d'aria: è però necessario che il prodotto della reazione sia sottratto al più presto all'azione della temperatura elettrica, perchè non venga decomposto. Il miscuglio gasoso migliore sarebbe quello di ossigeno e azoto a volumi eguali.

A. Coppadoro.

Levi M. G. e **Voghera M.** — Alcune elettrolisi in acetone e in piridina. — (Idem, p. 277, 1905).

L'elettrolisi in acetone di solfocianato potassico — con diaframma — diede al catodo il composto potassio-acetone C_3H_5OK, sostanza biancastra cristallina, insieme a svolgimento d'idrogeno; all'anodo si forma una sostanza fioccosa gialla, che è un prodotto di ossidazione dell'ione SCN. Elettrolizzando soluzioni di ioduro potassico, ioduro sodico e ioduro ammonico in acetone si ebbe all'anodo la separazione di iodio, e al catodo il prodotto metallo, sostituito per il KI e NaI; per l'NH_4I abbondante sviluppo gasoso e forte reazione alcalina. Usando la piridina come solvente per il solfocianato potassico si ottenne al catodo una sostanza che probabilissimamente è un prodotto potassio-sostituito della piridina.

A. Coppadoro.

Levi M. G. — Sopra la passività del nichel. — (Idem, p. 391, 1905).

Il nichel, se viene usato come anodo, mostra un comportamento diverso a seconda dell'elettrolito: il nichel in condizioni ordinarie si scioglie quantitativamente secondo a legge di Faraday in soluzioni contenenti sali alogenici, KCN, e H_2SO_4: in soluzioni contenenti molti altri sali ossigenati, il nichel si scioglie molto poco, e si sviluppa invece ossigeno. L'aumentare della temperatura aumenta la quantità di nichel che viene a passare in soluzione; l'aumentare della densità di corrente produce invece una diminuzione. In miscugli di elettroliti, uno dei quali sia uno di quelli in cui il nichel non si dimostra passivo, esso passa quantitativamente in soluzione. Tali fenomeni di passività sembrano semplici fenomeni di reazione, e precisamente di velocità di formazione di ioni, che in questi casi sarebbe troppo piccola.

A. Coppadoro.

Mazzucchelli A. — Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi. (Sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione: II). — (Idem, p. 417, 1905).

Il potenziale di riduzione dei sali cromosi si potè ottenere solo usando elettrodi di stagno: si osserva il fenomeno paradossale di un potenziale tanto più riducente, quanto è minore la proporzione di sale cromoso rispetto al cromico. Tale paradosso viene spiegato colle cariche gasose (idrogeno) degli elettrodi, e nella lentezza a reagire di queste cariche e del sale cromico della soluzione. Il vero potenziale riducente della soluzione cromosa si raggiunge per aggiunte successive di sale cromico, e in tal modo si determinò la costante di equilibrio tra la forma bi-e trivalente nel cromo in soluzione cloridrica, acetica, solforica e fluoridrica. Più riducente di tutti è la soluzione fluoridrica, e la solforica ha lo stesso potere riducente della cloridrica.

A. Coppadoro.

Chimica inorganica.

Angeli A. e **Angelico F.** — Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca). — (*Gazz. Ch. It.*, XXXV, p. I, pag. 152, 1905).

Il nitrossile è il residuo NOH, il quale viene considerato come biossiammoniaca $NH(OH)_2$ o come la corrisp. anidride ONH: rappresenterebbe un termine dei successivi prodotti di ossidazione dell'ammoniaca: NH_3, $NH_2(OH)$, $NH(OH)_2$, $N(OH)_3$ (ac. nitroso). La biossiammonica ha un comportamento che ricorda quello dell'idrossilamina e dell'acido nitroso: e qui gli AA. citano numerose reazioni recatevi alla chimica organica.

A. Coppadoro.

Bellucci I. — Sull'acido platinico (esa-ossi-platinico). — (Idem, p. 163, 1905).

L'A. dimostra che all'idrato $PtO_2 . 4H_2O$ spetta la costituzione dell'acido bibasico $[Pt(OH)_6]H_2$, studiando il comportamento e la composizione di alcuni sali di tale acido.

A. Coppadoro.

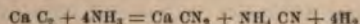
Antony U. e Magri G. — L'idrogeno solforato liquido come solvente: Nota preliminare. — (Idem, p. 206, 1905).

L'idrogeno solforato allo stato liquido e intorno al suo punto di ebollizione sembra presenti caratteri diversi da quando è allo stato gasoso. Elettricamente si presenta come un isolante. Nel comportamento chimico non presenta quell'analogia con l'acqua, che farebbe prevedere la sua costituzione chimica. Come solvente si mostrerebbe analogo al solfuro di carbonio, alcool, etère, benzolo, ma, mentre presenta un potere solvente relativamente esteso, è pochissimo dissociante. I sali di basi energiche in genere non sono affatto solubili in esso: sono i composti di metalloidi che si disciolgono e determinano conducibilità. Anche alcune sostanze organiche presentano in esso conducibilità, mentre altre si sciolgono senza ionizzarsi. In generale le soluzioni di queste sostanze avvengono con assorbimento di calore. Sono solubili in H_2S liquido idrocarburi, alcooli, eteri, ecc. L'azione chimica in esso sembra del tutto spenta.

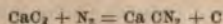
A. Coppadoro.

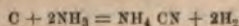
Salvadori R. — Reazione dell'ammoniaca col carburo di calcio commerciale. — (Idem, p. 236, 1905).

Facendo passare l'ammoniaca secca sul carburo di calcio: dalla temperatura di 500° fino a circa 620° l'NH_3 si decompone in H e N: intorno a 650° incomincia una reazione che si può così esprimere:

$$Ca\,C_2 + 4NH_3 = Ca\,CN_2 + NH_4\,CN + 4H_2$$

cioè di forma calciocianamide, cianuro ammonico e idrogeno.

Questa reazione per una determinata quantità di calciocianamide che si forma tende a cessare, e quindi continua la decomposizione dell'NH_3. La calciocianamide si forma per azione dell'azoto sul carburo di calcio, mettendo in libertà carbone:

$$CaC_2 + N_2 = Ca\,CN_2 + C$$

Quest'ultimo reagisce a sua volta coll'ammoniaca:

$$C + 2NH_3 = NH_4\,CN + 2H_2$$

A. Coppadoro.

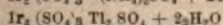
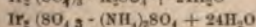
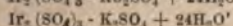
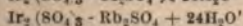
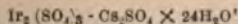
Bellucci I. e Parravano N. — Contributo allo studio dei composti stannici. — (Idem, p. 241, 1905).

Mentre le ricerche sull'acido clorostannico $H_2\,Sn\,Cl_6 . 6H_2O$ mettono in evidenza la limitatissima stabilità dell'anione $[Sn\,Cl_6]''$, lo studio degli stannati porta alla conclusione che ad essi, in luogo della formula $SnO_3\,X'_2 \cdot 3H_2O$, fin qui loro assegnata, spetta la formula $[Sn\,(OH)_6]\,X'_2$.

A. Coppadoro.

Marino L. — Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi. — (Idem, p. 303, 1905).

Descritta la preparazione del $Ir_2 \times (SO_4)_3 + xH_2O$, l'autore dà notizia degli allumi:

$$Ir_2\,(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \times 24H_2O'$$
$$Ir_2\,(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 + 24H_2O'$$
$$Ir_2\,(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O'$$
$$Ir_2\,(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$$
$$Ir_2\,(SO_4)_3\,Tl_2\,SO_4 + 2_3H_2O$$

Sono tutti di colore giallo.

A. Coppa[illegible]ro.

Bellucci I. — Sui composti solfocianici del palladio. — (Id., p. 343, 1905).

Si ottengono solfocianuri perfettamente stabili e definiti del palladio bivalente, non così del palladio tetravalente. I palladosolfocianuri si comportano come sali normalmente dissociati di un acido bibasico. A. Coppadoro.

Schiff U. — Fosfato cromico cristallizzato. — (Idem, p. 368, 1905).

L'A. definisce un sale $PCrO_4 + 6H_2O$. A. Coppadoro.

Chimica organica.

Errera G. e **Casardi E.** — Derivati dell'indandione. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, parte I, p. 1, 1905).

Oddo G. — Sul dicanfochinone e l'isodicanfochinone. — (Iem, p. 12, 1905).

Oddo G. e **Colombano A.** — Sulla solanina estratta dal *solanum sodomæum* Linn. — (Idem, p. 27, 1905).

Oddo G. e **Cusmano G.** — Clorurazione dell'alcool propilico normale. — (Idem, p. 46, 1905).

Gli AA. cercano di dare l'interpretazione del meccanismo di formazione dell'etere propilico nella clorurazione dell'alcool. A. Coppadoro.

Oddo G. e **Puxeddu E.** — Sui 5-azoeugenoli e la loro costituzione. — (Idem, p. 55, 1905).

— Sul 5-aminoeugenolo. — (Idem, p. 74, 1905).

Romeo G. — Su alcuni eteri nitrobenzilici. — (Idem, p. 111, 1905).

Lo scopo della ricerca è l'azione del cloruro di p-nitrobenzile sull'alcool metilico e sull'etere metilmalonico. A. Coppadoro.

Romeo G. e **Marchese C.** — Prodotti di riduzione del di (p-nitrobenzil) malonnitrile. — (Idem, p. 121, 1905).

Balbiano L. e **Angeloni L.** — Sul 1. 3. dimetilcicloesano derivante dall'acido canforico. — (Idem, p. 144, 1905).

Maselli C. — Sulla determinazione di alcune idrazidi. — (Id., 267, 1905).

Ulpiani C. — Per la sintesi dei nitro-eteri: Nota II. — (Id., p. 273, 1905).

Pellizzari G. e **Cantoni C.** — Azione del bromuro di cianogeno sull'idrazina. — (Idem, p. 291, 1905).

Si forma come prodotto principale il sale della diamidoguanidina e in piccola quantità la diimidoesaidrotetrazina o guanazina. A. Coppadoro.

Pellizzari G. e **Soldi A.** — Derivati alifatici del triazolo. — (Id., p. 373, 1905).

Tali derivati, metilico, etilico e allilico, vennero ottenuti facendo agire il sodiotriazolo con i derivati alogenici dei radicali alcoolici: essi appartengono al tipo dissimmetrico. A. Coppadoro.

Schiff U. — Sulla formazione della protocatecanilide. — (Idem, p. 388, 1905).

Rimini E. — Sulla miristicina: Nota II. — (Idem, p. 406, 1905).

L'A. comunica i risultati dello studio sull'azione dell'acido nitroso sull'isomiristicina. A. Coppadoro.

Plancher G. e **Tornani E.** — Sopra alcune condensazioni pirroliche: Nota I. — (Idem, p. 461, 1905).

L'α-α'-dimetilpirrolo dà con acetato di zinco una base $C_{12}H_{17}N$, che proverrebbe per riduzione della base $C_{12}H_{15}N$, derivante dalla condensazione di due molecole di α-α-dimetilpirrolo. Invece l'α β'-dimetilpirrolo, tanto con acido acetico e polvere di zinco, quanto direttamente con acetato di zinco, dà un'altra base isomera $C_{12}H_{15}N$, che si ottiene per condensazione, ma non per ulteriore riduzione. Anche con acetonilacetone si ottiene dal α-β'-dimetilpirrolo un'altra base $C_{12}H_{15}N$. Gli scheletri atomici di queste basi hanno una lontana analogia con quelli degli alcaloidi della belladonna dell'*erythroxylon coca.*
A. Coppadoro.

Mazzara G. e **Borgo A.** — Nuove ricerche intorno al dicloropirrolo ed al diclorodibromopirrolo: Nota IX. — (Idem, p. 477, 1905).

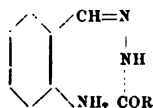
Sono descritti i metodi di preparazione del dicloropirrolo, del diclorobibromopirrolo e del metildiclorobibromopirrolo, e studiato il prodotto di ossidazione di questo ultimo, che è l'imide metilbibromomaleica, il che indica che nei due predetti derivati alogenati del pirrolo i due atomi di cloro si trovano ambedue nei posti αα.
A. Coppadoro.

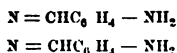
Funaro A. e **Barboni I.** — Sulla lecitina del vino. — (Id., p. 486, 1905).

La lecitina si può ritenere un costituente normale dei vini, qualunque ne sia il colore e la specie. Non esiste neppur rapporto fra la quantità di anidride fosforica totale e quella contenuta nella lecitina: e neppure fra la ricchezza alcoolica e la quantità di fosforo organico solubile. Sembra che i vini rossi sieno più ricchi in lecitina dei bianchi. La lecitina si trova nella polpa dell'uva, oltre che nei semi. Essa si riscontra anche nei vini fatti con mosto cotto e con alcool aggiunto, come per es. il Marsala.
A. Coppadoro.

Roncagliolo C. — Derivati idrazinici dell'o-amidobenzaldeide. — (Idem, p. 510, 1905).

I tentativi per ottenere una catena chiusa a sette atomi, con più di un doppio legame, facendo agire le monoacilidrazidi sulla o-amidobenzaldeide, non riuscirono: perchè si ottiene composti del tipo seguente:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH\\NH_2\quad\quad COR\end{cases}$$

e anche o-amidobenzalazina:

$$\begin{array}{l}N=CHC_6H_4-NH_2\\N=CHC_6H_4-NH_2\end{array}$$

Chimica analitica.

Chilesotti A. e **Rozzi A.** — Sulla determinazione elettrolitica del molibdeno. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, parte I, p. 228, 1905).

Confermata l'esattezza del metodo Kollock-Smith per dosare elettroliticamente il molibdeno in soluzioni di molibdati acidificate con H_2SO_4, gli AA. trovano che per ottenere una buona precipitazione le soluzioni non devono essere meno di $^1/_{100}$ nè più di $^1/_{10}$ nor. rispetto all'H_2SO_4. Che la presenza di sali alcalini può portare a risultati troppo elevati, perchè in certi casi gli alcali precipitano insieme al Mo. In presenza di piccole quantità di sali alcalini si evita questo inconveniente acidificando la soluz. con 0,4-0,5 %

di H_2SO_4. Per più forti quantità di alcali basta trasformare in molibdato ammonico il primo precipitato contenente alcali e riprecipitare il molibdeno della soluzione di molibdato. A. Coppadoro.

Muraro F. — Sulla determinazione quantitativa della lecitina nei vinaccioli e nei vini. — (Idem, p. 314, 1905).

Gasparini O. — Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche. — (Idem, p. 501, 1905).

Si tratta la sostanza organica con acido nitrico concentrato, e quindi si elettrolizza con elettrodi di platino: gli ossidi d'azoto e l'ossigeno che si mettono in libertà in seguito alla decomposizione dell'acido nitrico, producono in breve tempo l'ossidazione completa. A. Coppadoro.

Pellini G. — La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi. — (Idem, p. 514, 1905).

Una quantità pesata di tellurio viene sciolta nel bicchiere da elettrolisi con acid nitrico ($d = 1,25$): quest'acido viene scacciato a bagnomaria, indi si aggiungono 10 cm. di H_2SO_4 conc. si riscalda alquanto tempo a bagno di sabbia e dopo raffreddamento si aggiungono da 30-40 cc. di una soluzione satura di tartrato acido d'ammonio, si agita e si fa bollire fino a completa soluzione dell'acido telluroso: quindi si aggiunge tanta soluzione di tartrato fino a portare a 250 cc. Si fa l'elettrolisi a 60° con $ND_{100} = 0,12 - 0,09$ Am. e con differenza di potenziale agli elettrodi di $1,8 - 2,_7$ Volta. Come catodo si usa un bicchiere cilindrico di platino, di superficie esterna di 110 cm^2. esso subisce una rotazione di 800-900 giri al minuto. Si lava con acqua bollita e raffreddata in corrente d'anidrida carbonica, durante il passaggio della corrente. A. Coppadoro.

Bollettino Bibliografico

Faè dott. Giuseppe. — *Elettricità e materia.* — Dall'inglese di JJ. Thomson con aggiunte. Milano, Hoepli, 1905. L. 2.

In forma piana e comprensibile anche a chi non sia molto profondo nelle matematiche sono esposte le moderne teorie sulla costituzione della materia e sull'essenza della elettricità, teorie strettamente collegate ai fenomeni di radioattività. Il traduttore aggiunge un'appendice in cui riassume i recenti studi compiuti in Italia in quest'ultimo campo di ricerche. A. Coppadoro.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 19 maggio 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza. — 2. A. Coppadoro: Elettrolisi dei cloruri alcalini colle correnti alternate; 2ª Comunicazione.

Presidenza del prof. Molinari. Letto il verbale della precedente seduta vengono presentate le domande a socio del signor Piero Fenaroli di Milano, del dott. Alfredo Abbiati di Nerviano e del sig. Francesco Baldini di Pavia e di un gruppo di chimici coloristi formatosi in occasione del ricevimento offerto al prof. Noelting di Mulhouse. Di questo gruppo fanno parte, oltre al prof. Emilio Noelting ed oltre al prof. Tullio Buzzi, al dott. Arturo Pellizza e al dott. Eugenio Mottana, che sono già soci, i signori: Daniele Rittermann di Ponte di Nossa, Creso Pasetti di Milano, dott. Vittorio Flick di Milano, Alberto Edoardo Bianchi di Milano, Piero Venzaglio di Busto Arsizio, Enrico Felli di Ponte di Nossa, dott. Giov. Battista Villa di Milano, Hans Hussi di Luino, Buzzetti Costantino di Milano, Carlo Meyer di Milano, Ernesto Keller di Castellanza, dott. Gius. Pugnetti di Cernobbio, dott. Bartolomeo Rossi ed Edoardo Sifferlen di Padova, E. Vicari di Agno, Pietro Gadda di Milano.

Per coprire le spese fatte per il ricevimento di Congressisti francesi si approva di far circolare una sottoscrizione libera con un minima di 5 lire pei soci intervenuti al ricevimento.

Terminata la comunicazione della Presidenza il dott. Coppadoro riassume le sue nuove ricerche sull'elettrolisi con corrente alternata.

Prima di chiudere la seduta, in seguito alla buona riuscita del Congresso di Roma, dietro proposta del prof. Gianoli e dopo le osservazioni del prof. Namias, del prof. Carrara, del prof. Bruni e del Presidente si approva alla unanimità il seguente ordine del giorno:

" La Società Chimica di Milano esprime al Segretario generale prof. Vittorio Villavecchia ed ai Suoi collaboratori i propri ringrazia-

menti per l'opera sollecita ed efficace diretta alla riuscita del Congresso Internazionale testè chiuso. „

Seduta del 2 giugno 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza. — 2. Giuseppe Maderna: Contributo alla separazione del nichel. — 3. A. Coppadoro: Applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate. — 4. Secondo Congresso Nazionale di Chimica applicata.

Presidenza del prof. Gabba. Letto il verbale della precedente seduta, in seguito alla proposta del dott. Bianchi e dopo osservazioni dei professori Gianoli, Molinari e Gabba, viene approvato un voto di ringraziamento al senatore Paternò per l'opera da lui prestata quale presidente del Congresso di Roma. Il dott. Maderna riassume le sue ricerche sulla separazione del nichel e il dott. Coppadoro alcune applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate. Circa al secondo Congresso Nazionale di Chimica applicata non si prendono deliberazioni, stante la scarsità dei soci presenti; dopo osservazioni del prof. Molinari, del prof. Gianoli, del prof. Namias, del dott. Coppadoro e dell'ing. Ceccarelli, dietro proposta del Presidente, l'argomento è rimandato ad altra riunione. Prima di chiudere la seduta sono proclamati soci i signori le cui domande vennero presentate nella seduta precedente.

Seduta del 16 giugno 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza. — 2. P. Fenaroli: Determinazione quantitativa dell'ozono e numero d'ozono degli olii. — 3. Secondo Congresso Nazionale di Chimica applicata.

Presidenza del prof. Koerner. Letto il verbale della seduta precedente il signor Fenaroli riassume la sua nota sulla determinazione quantitativa dell'ozono e sul numero d'ozono degli olii.

Sull'art. 3° dell'ordine del giorno: “ Secondo Congresso Nazionale di Chimica applicata „ il Presidente crede opportuno rimandare alla nuova Presidenza di decidere. Come sua opinione personale ritiene che pel Congresso di Roma appena chiuso e pei numerosi Congressi che si tennero quest'anno a Milano in occasione dell'Esposizione, l'anno venturo sia ancora troppo presto per indire il Congresso.

Infine il Presidente informa i soci che in quest'anno ricorre il 50° anniversario della scoperta della mauveina fatta dal Perkin nel 1856. L'Inghilterra considera questa scoperta, che fu l'inizio dell'industria delle materie coloranti, come ritrovato nazionale e si prepara perciò a festeggiare degnamente l'autore. Si è costituito un Comitato di scienziati e uomini politici. Si sono formati Comitati anche in Germania, presidente Fischer e in Francia, presidente Berthelot. Doveva formarsi anche un Comitato italiano sotto gli auspici di Paternò e Ciamician,

ma non consta che sinora si sia costituito. In ogni modo per incarico del Comitato di Londra invita coloro che intendono prender parte ai festeggiamenti che avranno luogo il 26 e 27 luglio di volerlo avvertire e d'altra parte propone che, indipendentemente dalle deliberazioni che prenderà il Comitato italiano, la Società Chimica di Milano invii al momento opportuno un telegramma d'occasione.

Terminate le comunicazioni del Presidente, il prof. Gianoli domanda di giustificare la sua proposta nei riguardi del secondo Congresso Nazionale. Egli intendeva approfittare del recente Congresso di Roma per discutere in famiglia il modo migliore per organizzare il Congresso di Milano e per render il Congresso più rispondente allo scopo per cui viene indetto.

Il Presidente ripete le considerazioni già dette in principio; conviene lasciare impregiudicata la questione e rimandare ogni deliberazione in proposito all'anno venturo dopo la nomina della nuova Presidenza. Dopo osservazione dei prof. Molinari, Menozzi e Gabba, la proposta del Presidente è approvata.

Sulle onoranze al Perkin ritorna il prof. Gianoli associandosi al Presidente, dolente che l'Italia nell'industria delle materie coloranti sia rimasta completamente estranea.

Il prof. Körner non crede possibile nelle condizioni attuali questa industria per il prezzo del combustibile, per la mancanza di catrame, per le restrizioni doganali. Basta ricordare che le materie coloranti sono esenti di dazio, mentre sono gravate le materie prime.

La fabbrica di Berlino nel 1898 e quella di Ludwigshafen nel 1902 hanno fatto passi per impiantare succursali in Italia, cambiando il regime doganale, ma senza risultato. Al prof. Gianoli che cita la Svizzera che si trova nelle nostre condizioni, ricorda che la Svizzera non ha brevetti nè li riconosce.

Il prof. Molinari considera l'industria delle materie coloranti da un altro punto di vista. Crede che se anche si modificassero le condizioni doganali, un'industria delle materie coloranti non potrebbe sorgere in Italia. Osserva che l'Inghilterra si trova in condizioni diverse da noi e pure in Inghilterra questa industria non si è sviluppata. Crede che il progresso avuto in Germania sia dovuto a questo fatto che l'industria è sorta con concetti razionali, si è svolta nelle condizioni più favorevoli e al minor prezzo. Con questo criterio non è possibile la concorrenza come non è possibile per le stesse ragioni nell'industria della soda.

Il sig. Sessa, industriale, ritiene che la causa principale per cui molte industrie non possono sorgere e svilupparsi da noi siano le vessazioni doganali. Gli industriali sono sempre pronti a impiantare industrie quando ve ne sia il tornaconto. Circa l'industria degli alcool risponde al prof. Molinari, che domanda schiarimenti, che la cooperativa che pare stia per sorgere è nata da questo fatto che le distillerie hanno aumentato, inutilmente, il prezzo dell'alcool per liquori. Relativamente alle obbiezioni del prof. Gianoli che vede la causa del man-

cato sviluppo di alcune industrie da noi al poco interessamento degli scienziati italiani, e alle osservazioni del prof. Körner che ritiene il successo industriale della Germania dipendente dall'intesa cordiale fra scienziati ed industriali, ricorda e propugna la istituzione di laboratori per ricerche.

Seduta del 30 giugno 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della presidenza. — 2. G. Magri: Una nuova forma di dializzatore.

Presiede il prof. Körner. Letto e approvato il verbale della precedente seduta viene comunicata la lettera di ringraziamento del prof. Villavecchia alla votazione fatta in suo nome in una delle precedenti sedute.

In assenza del dott. Magri la nota sul nuovo dializzatore viene letta dal segretario.

Comunicazioni originali

ELETTROLISI DEI CLORURI ALCALINI COLLE CORRENTI ALTERNATE.

2ª COMUNICAZIONE
di **A. Coppadoro**
letta nella seduta del 19 maggio 1906.

In una prima comunicazione (1) furono esposti i risultati di alcune ricerche sulla elettrolisi dei cloruri di sodio e di potassio colle correnti alternate (42 periodi al secondo), usando elettrodi di grafite e di platino, ed operando a bassa temperatura, in vista principalmente della formazione degli ipocloriti.

La formazione di tali composti, usando elettrodi di platino, comincia soltanto quando la densità di corrente superi i 50 Amp. per dm^2., e allora gli elettrodi vanno disgregandosi, in parte passando in soluzione, sotto forma di cloruro, in parte trasformandosi in nero di platino.

In ogni elettrolisi il tenore in ipoclorito raggiunge un massimo, dopo il quale esso va diminuendo, allorchè gli elettrodi si sono ricoperti di nero di platino e non vi ha più sviluppo gasoso; la causa di tale diminuzione fu supposta dipendente da una decomposizione catalitica dell'ipoclorito in cloruro e ossigeno, per opera del platino finamente diviso, che trovasi in sospensione, e che, si supponeva, fosse in parte analogo al platino colloidale, il quale appunto possiede questa proprietà di scomporre gli ipocloriti.

Un accurato esame permette di concludere che in tali soluzioni trovasi realmente una certa quantità di platino colloidale.

(1) *Ann. Soc. Chim. di Milano*, XI, 147, 1905 e *Gazz. Chim. Ital.*, XXXV, II, 604, 1905.

In una soluzione di Na Cl al 17 % fu fatta passare la corrente alternata nelle seguenti condizioni:

Volume della soluzione	= 200 cm.³	I eff.	=	5,4 Amp.
Superficie degli elettrodi	= 3 cm.²	I med.	=	4,86 „
Distanza „	= 1 cm.			
Temperatura „	= 25°	ND_{100} media	=	162 „

Dopo 60 minuti il tenore in ipoclorito ha raggiunto il massimo, e gli elettrodi di platino sono diventati opachi. Interrotta la corrente, la soluzione, dopo riposo, fu accuratamente decantata e filtrata per separare il nero di platino, indi sottoposta alla dialisi con acqua distillata fino a non aver più reazione di cloro. Il liquido rimasto, evaporato a bagnomaria, diede un residuo di gr. 0,0054, che all'analisi fu riconosciuto per platino metallico, il quale non poteva quindi trovarsi in soluzione che allo stato colloidale.

Fu esaminata quindi l'influenza della temperatura nella decomposizione elettrolitica dei cloruri alcalini. Già nelle precedenti esperienze a temperature aggirantisi intorno ai 25° si era trovato che, quando la densità di corrente era elevata, dopo qualche tempo dal principio dell'esperienza cominciava la formazione di clorato. A temperatura elevata la formazione di tale composto è invece quella che predomina.

Fu esaminato solamente il cloruro sodico, il quale dà un clorato molto solubile e quindi facilmente determinabile volumetricamente; mentre nel caso del cloruro potassico, il clorato, possedendo una piccola solubilità, specialmente in presenza di cloruro, si sarebbe facilmente separato allo stato solido, rendendo quindi meno semplice la sua determinazione analitica. Il clorato fu determinato volumetricamente col solito metodo di ossidazione del solfato ferroso. Anche in questo caso, come nel dosamento dell'ipoclorito, la presenza del nero di platino non ha alcuna azione: perchè, sia che si titoli il clorato in presenza del nero di platino, sia dopo aver separato questo per filtrazione, i risultati sono identici.

Fu usata una soluzione di Na Cl al 24 %, di cui si adoperavano in generale 200 o 250 cm³.

Con ND_{100} media di 54 Amp. (Im = 1,62 Amp., superficie degli elettrodi = 3 cm². distanza = 1 cm., temperatura = 50°) non si ha neanche dopo 60 minuti tracce di clorato, e si avverte

appena uno svolgimento gasoso; gli elettrodi leggerissimamente anneriscono e il liquido subisce appena un leggero imbrunimento per effetto della soluzione e disgregazione del platino.

Raddoppiando la densità di corrente si comincia ad osservare una piccola formazione di clorato.

TABELLA I.

ND_{100} = 108 Amp. med. I med. = 3,24 Amp.
Superficie elettrodi = 3 cm.^{2} Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	Na ClO_3 gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15'	57°	0,81	0,0080	0,0080	0,5361	1,49
30'	54°	1,62	0,0055	— 0,0025	0,5361	—
45'	50°	2,43	0,0032	— 0,0023	0,5361	—

Gli elettrodi sono anneriti, il liquido è leggermente ingiallito. La quantità di clorato formatasi nei primi 15 minuti, viene quindi a diminuire, poichè, in seguito alla platinatura degli elettrodi, ha luogo un abbassamento della densità di corrente, il che ha per effetto di aumentare il potere riducente dell'idrogeno che si svolge.

La quantità di clorato e il rendimento crescono coll'aumentare della densità di corrente, come si vede dalle esperienze seguenti:

TABELLA II.

ND_{100} = 216 Amp. I med. = 6,48 Amp. Superficie elettroldi = 3 cm^2.
Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	Na ClO_3 gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15'	57°	1,62	0,0453	0,0453	1,0722	4,22
30'	57°	3,24	0,0676	0,0223	1,0722	2,08
45'	60°	4,86	0,0918	0,0242	1,0722	2,26
60'	60°	6,48	0,1121	0,0203	1,0722	1,89
75'	64°	8,10	0,1082	— 0,0039	1,0722	—

Infine gli elettrodi sono completamente anneriti e notasi sul fondo della cella elettrolitica una certa quantità di nero di platino.

TABELLA III.

$ND_{100} = 270$ Amp. I med. = 8,1 Amp.
Superficie elettrodi = 3 cm². Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	Na ClO_3 gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15'	57°	2,025	0,1029	0,1029	1,3403	7,67
30'	55°	4,05	0,1737	0,0708	1,3403	5,28
60'	61°	8,10	0,3153	0,1416	2,6806	5,65
75'	65°	10,125	0,3767	0,0614	1,3403	4,57

TABELLA IV.

$ND_{100} = 270$ Amp. I med. = 5,4 Amp.
Superficie elettrodi = 2 cm². Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	Na ClO_3 gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15'	52°	1,35	0,1313	0,1313	0,8935	14,69
30'	53°	2,70	0,1752	0,0439	0,8935	4,91
45'	54°	4,05	0,2039	0,0287	0,8935	3,21
60'	55°	5,40	0,2341	0,0302	0,8935	3,38
75'	55°	6,75	0,2568	0,0227	0,8935	2,54
90'	56°	8,10	0,2728	0,0160	0,8935	1,79
105'	55°	9,45	0,2852	0,0124	0,8935	1,38
120	55°	10,80	0,2900	0,0048	0,8935	0,53
210	56°	18,90	0,3362	0,0462	5,3614	0,86

Si forma molto nero di platino, mentre in fine gli elettrodi sono tutti anneriti e non si svolge quasi più gas.

Il forte rendimento di corrente nei primi 15 minuti dipende dal fatto che in questa esperienza si usarono elettrodi di platino

nuovi, mai adoperati. Nelle esperienze precedenti (tranne che nella prima) servirono gli elettrodi già usati, a cui veniva tolto il nero di platino che li ricopriva e che poscia venivano arroventati.

TABELLA V.

ND_{100} = 324 Amp. I med. = 6,48 Amp.
Superficie elettrodi = 2 cm². Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	$NaClO_3$ gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
30′	57°	3,24	0,1021	0,1021	2,1444	4,76
45′	58°	4,86	0,1306	0,0285	1,0722	2,66
60′	59°	6,48	0,1538	0,0232	1,0722	2,16
90′	59°	9,72	0,1887	0,0349	2,1444	1,62

Gli elettrodi sono diventati completamente neri, ma pur tuttavia, come nel caso precedente e nei seguenti, continua la formazione del clorato, benchè con rendimenti molto esigui.

TABELLA VI.

ND_{100} = 405 Amp. I med. = 8 Amp.
Superficie elettrodi = 2 cm². Distanza = 1 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	$NaClO_3$ gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15′	57°	2	0,1438	0,1438	1,3238	10,86
30′	59°	4	0,2313	0,0875	1,3238	6,61
45′	59°	6	0,3033	0,0720	1,3238	5,44
60′	61°	8	0,3767	0,0734	1,3238	5,54
75′	60°	10	0,4501	0,0734	1,3238	5,54
90′	59°	12	0,4991	0,0490	1,3238	3,70
105′	61°	14	0,5576	0,0585	1,3238	4,45
135′	61°	18	0,6583	0,1007	2,6476	3,80
180′	70°	24	0,7985	0,1402	3,9714	3,53

TABELLA VII.

Fu ripetuta l'esperienza precedente variando soltanto la distanza degli elettrodi, che fu portata a 3 cm.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	Na ClO_3 gr.	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
15'	65°	2	0,1544	0,1544	1,3238	11,66
30'	64°	4	0,2313	0,0769	1,3238	5,81
45'	64°	6	0,3310	0,0997	1,3238	7,53
60'	59°	8	0,4412	0,1102	1,3238	8,32
105'	66°	14	0,6006	0,1594	3,9714	4,01

Sull'andamento della elettrolisi dei cloruri alcalini colle correnti alternate, la temperatura non ha quindi una grande influenza, se non nel prodotto che si ottiene.

Come nel caso degli ipocloriti, la formazione di clorato non comincia che a una notevole densità di corrente, la quale però, mentre per gli ipocloriti è di soli 50 Amp. per cm^2., nel caso dei clorati sale a 100 Amp.

La quantità di clorato che si forma va aumentando col crescere della densità di corrente, il cui rendimento massimo al principio dell'elettrolisi non riesce a superare il 15 %; esso va gradatamente diminuendo coll'aumentare del tempo, ma non diventa però nullo (come sempre nel caso degli ipocloriti), che alle densità di corrente inferiori a 250 Amp. per dm^2. A densità di corrente superiori la formazione di clorato procede, bensì con piccolo rendimento di corrente, anche quando gli elettrodi sono completamente ricoperti di nero di platino.

In queste condizioni si era constatato che la formazione di ipoclorito cessa e che in qualche caso il suo tenore va diminuendo, appunto in causa della decomposizione in cloruro e ossigeno per effetto del platino, che trovasi in sospensione. Il clorato non subisce tale decomposizione, e perciò continua la sua formazione, con rendimento di corrente minore, attesochè la platinatura degli elettrodi, aumentandone la superficie, abbassa la densità di corrente.

Nella preparazione degli ipocloriti e dei clorati con corrente continua si ottiene un forte aumento nel rendimento di corrente, aggiungendo alla soluzione di cloruro alcalino una piccola quan-

tità di cromato [1], la cui azione si spiega ammettendo al catodo la formazione di un leggerissimo strato di ossido idrato di cromo, che funziona come diaframma, impedendo all'idrogeno, che si libera, di ridurre il clorato già formatosi [2].

Anche usando le correnti alternate, si nota un migliore rendimento.

Fu usata una soluzione contenente in 250 cm³. di acqua, 80 grammi di Na Cl, 2 gr. di Na_2CO_3 cristallizzato e 1 grammo di $Na_2Cr_2O_7$ [3].

In questa soluzione, tenuta a una temperatura fra i 40° e i 60° e agitata con lenta corrente di anidride carbonica, fu fatta passare una corrente dell'intensità media di 6,07 Amp., usando elettrodi di platino della superficie di 1,5 cm². alla distanza di 1 cm.

TABELLA VIII.

$ND_{100} = 405$ Amp.

1.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	$NaClO_3$ totale	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
45'	57°	4,55	0,3125	0,3125	3,0116	10,37
60'	52°	6,07	0,4175	0,1050	1,0060	10,43
90'	61°	9,10	0,6816	0,2641	2,0120	13,12
120'	59°	12,14	0,9062	0,2246	2,0120	11,32
180'	60°	18,21	0,9470	0,0408	4,0176	1,01

2.

Tempo in minuti	Temperatura	Amp.-ore	$NaClO_3$ totale	Aumento trovato	Aumento calcolato	Rendimento corr. %
45'	58°	4,55	0,3096	0,3096	3,0116	10,28
60'	51°	6,07	0,4138	0,1042	1,0060	10,35
90'	60°	9,10	0,6836	0,2698	2,0120	13,41
120'	59°	12,14	0,9534	0,2698	2,0120	13,41
180'	66°	18,21	1,0572	0,1038	4,0176	2 58

(1) Imhoff. D. R. P. n. 110420 e 110505. 1898. — E. Müller, *Zeit. für Elektrochemie*, V, p. 469, 1899.

(2) E. Müller, *Zeit. für Elektrochemie*, VII, p. 398, 1900-01.

(3) V. K. Elbs, Préparation des produits chimiques par l'éléctrolyse. Paris, 1903, pag. 26.

Confrontando il risultato di queste due esperienze concordanti, colle esperienze delle tabelle VI e VII eseguite alla stessa densità di corrente, si vede come il rendimento di corrente coll'aggiunta di cromato venga ad essere molto più alto.

In quest'ultimo caso gli elettrodi subiscono una forte corrosione, ricoprendosi solo in parte di nero di platino, il quale non trovasi nel liquido; in fondo alla cella invece di nero di platino va depositandosi un leggero strato verdastro, che non contiene affatto cromo, ma solamente platino, e che molto probabilmente è dovuto all'azione del carbonato alcalino sul platino che viene a trovarsi in soluzione; soluzione che è facilitata dalla presenza di un mezzo fortemente ossidante qual è il bicromato [1].

Concludendo:

La formazione di clorato per elettrolisi con correnti alternate (42 periodi al secondo) di soluzioni di cloruri alcalini a temperatura fra 50° e 70°, usando elettrodi di platino, non comincia che se si supera la densità di corrente di 100 Amp. per dm².

Aumentando questa densità, aumenta il rendimento di corrente, il quale però non riesce mai a superare il 15 %.

Col procedere dell'elettrolisi nel tempo, tale rendimento va diminuendo; non diviene però nullo che se la densità di corrente è inferiore ai 250 Amp. per dm².

Il rendimento è più elevato, mantenendosi per parecchio tempo costantemente superiore al 10 % se alla soluzione di cloruro si aggiunge una piccola quantità di cromato e di carbonato alcalino.

Gli elettrodi di platino, anche nella formazione dei clorati, subiscono una forte disgregazione.

Milano, maggio 1906.

Laboratorio della Scuola di Elettrochimica
del R. Politecnico.

---

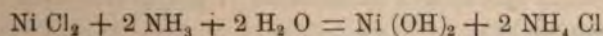
[1] RUER, *Zeit. für physik. Chem.*, 44, p. 102, 1903.

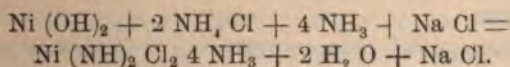
CONTRIBUTO ALLA SEPARAZIONE DEL NICHEL.

Nota di **G. Maderna**
letta nella seduta del 2 giugno 1906.

Nel *Journal of the Society of Chemical Industry* del gennaio 1905 comparve una memoria del signor A. Frasch intorno ad un nuovo procedimento industriale di preparazione della soda caustica, procedimento che in breve può essere così riassunto. Se ad una soluzione ammoniacale di cloruro sodico si aggiunge dell'idrossido di nichel si hanno come termini estremi della reazione, che si verifica, da una parte, in soluzione, della soda caustica, dall'altra un cloruro doppio di nichel e d'ammonio dalla formula greggia $Ni\,Cl_2 . 6\,NH_3$ il quale, per essere insolubile nei liquidi caustici, precipita. Dei sei gruppi NH_3, che entrano nel composto, due sembrano esistere sotto forma di cloruro, per cui il sale verrebbe ad assumere la seguente formula: $Ni\,(NH_3)_2\,Cl_2 . 4\,NH_3$.

La medesima reazione era già stata impiegata dallo stesso signor Frasch per separare industrialmente il nichel ed il cobalto dal rame e dallo zinco. Nel brevetto germanico N. 146-363 l'A. così si esprime a proposito di questa separazione: se si tratta una soluzione di cloruro di nichel con ammoniaca dapprima ha luogo la seguente reazione:

$$Ni\,Cl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2\,O = Ni\,(OH)_2 + 2\,NH_4\,Cl$$

Se si aggiunge ammoniaca in eccesso si forma un cloruro di ammonio e di nichel, che, per aggiunta di cloruro sodico, viene precipitato dalla soluzione ammoniacale:

$$Ni\,(OH)_2 + 2\,NH_4\,Cl + 4\,NH_3 + Na\,Cl =$$
$$Ni\,(NH)_2\,Cl_2\,4\,NH_3 + 2\,H_2\,O + Na\,Cl.$$

Il sale, che così si ottiene, separato per filtrazione e lavato con una soluzione concentrata ed ammoniacale di cloruro sodico, si presenta sotto forma di una polvere bleu igroscopica.

L'A. nel *Journ. of the Society of Chem. Ind.* afferma di essere riuscito, operando in questo modo, a separare da una soluzione contenente 125 gr. di nichel per litro gr. 124',95 di questo elemento. Risultati, come si vede, quasi teorici. Il rame e lo zinco, operando nelle medesime condizioni, non precipitano.

Invitato dal prof. Gabba a prendere in considerazione questo metodo per vedere se era suscettibile di una esatta applicazione nel campo della Chimica analitica quantitativa, intrapresi una serie di esperienze allo scopo di sincerarmi dell'esattezza di esso e di studiare le condizioni più opportune per la precipitazione, condizioni non sufficientemente spiegate nella memoria del signor Frasch.

I risultati però della esperienza che eseguii e che sono raccolte nella seguente tabella (I) non corrisposero all'aspettativa: poichè se essi si avvicinano discretamente a quelli ottenuti dal signor Frasch per soluzioni concentrate, altrettanto non si può dire per quelle diluite. Ed invero, come risulta dalle cifre esposte, operando con soluzioni diluite non ha luogo precipitazione alcuna; operando invece con soluzioni concentrate la precipitazione avviene, ma la quantità di nichel che rimane in soluzione è pur sempre elevata. Quando poi si pensi che in generale nella pratica non si opera al massimo che su di un grammo di sostanza, si scorgerà facilmente come questo metodo non sia applicabile nel campo della Chimica analitica quantitativa.

Studiando però il comportamento di una soluzione alcoolica di cloruro di nichel di fronte all'ammoniaca riuscii ad ottenere una separazione completa del nichel dalle soluzioni che lo contengono.

Già l'Erdmann per la prima volta (*Journ. Prakt. Chemie,* I, 66, XIX, 445) trattando una soluzione ammoniacale di cloruro di nichel con alcool ottenne un sale dalla formula greggia $Ni\,Cl_2 \cdot 6\,NH_3$, che si presentava sotto forma di una polvere bleu chiara con riflessi violetti.

Ricerche fatte a questo proposito mi portarono alla conclusione che, così operando, la separazione del nichel, oltre ad essere lenta, non è completa. Il sale, insolubile in alcool assoluto, è solubile in alcool diluito e la sua solubilità è proporzionale alla diluizione.

Eliminando quasi completamente l'acqua, la separazione del nikel è completa e la precipitazione rapida.

Ecco come si opera: si tira a secco a bagno-maria la soluzione cloridrica contenente il nichel, si discioglie in alcool a 98 %, si aggiunge qualche goccia di acido cloridrico per distaccare

quanto si sia tenacemente attaccato alla capsula e si porta il tutto in un bicchierino; poi si fa passare attraverso la soluzione una corrente di ammoniaca secca, avendo cura di agitare sul principio affinchè il precipitato di idrossido di nichel che dapprima si forma non si abbia a depositare sul fondo del bicchiere. Quando la soluzione è satura di ammoniaca, tutto il nichel si deposita sotto forma di una massa di un bel color violetto. Si lascia depositare, si decanta su di un filtro, si lava per decantazione con alcool al 98 % con aggiunta di qualche goccia NH_3 concentrata d. 15 = 0,888: poi si porta sul filtro. È da notare che talvolta il precipitato in presenza di una quantità eccessiva di acido cloridrico si presenta di color bianco con tendenza al violetto; ciò è probabilmente dovuto alla formazione di cloruro ammonico.

Il composto che così si ottiene è solubilissimo in acqua fredda, dando luogo ad una soluzione limpida intensamente colorata in bleu; l'acqua calda lo decompone. Fatto bollire a lungo con acqua si decompone in ammoniaca, cloruro ammonico ed idrossido di nichel: la precipitazione però non è completa: nel filtrato si osserva presenza di nichel e ciò è dovuto probabilmente alla decomposizione del cloruro ammonico esistente in soluzione con conseguente formazione di acido cloridrico che intacca l'idrossido di nichel formatosi portandolo nuovamente in soluzione. L'idrossido di nichel che si ottiene è esente da cloro. Il sale esposto all'aria perde ammoniaca, scaldato per qualche tempo ad una temperatura 70-80° gradi perde pure ammoniaca e si trasforma in una polvere verde chiaro. Calcinato in presenza d'aria si trasforma parzialmente in ossido di nichel.

L'analisi qualitativa del sale ci indica presenza di cloro, nichel ed ammoniaca: il cloro ed il nichel vi si trovano nella medesima proporzione colla quale questi elementi entrano a formare il cloruro di nichel: l'ammoniaca non mi fu possibile determinarla, perchè, data la grande instabilità del composto, non riuscii ancora ad ottenerlo cristallizzato: mi riservo quindi di darne la sua composizione.

Come già notai, la separazione del nichel, operando in questo modo, è completa: i risultati ottenuti nelle esperienze che eseguii sono raccolti nelle seguenti tabelle. Nelle prove della prima e seconda serie ridisciolsi il precipitato ottenuto nel modo descritto in acqua e, dopo aver acidificato con acido cloridrico, sottoposi il tutto all'elettrolisi: per le esperienze della terza serie invece trasformai il sale in solfato, aggiungendo qualche goccia di acido solforico concentrato al precipitato raccolto in crogiuolo di pla-

tino, dopo averlo essiccato e separato dal filtro che incenerii a parte. Per la calcinazione del solfato così ottenuto seguii le prescrizioni date dal Gibbs (Fresenius).

Il rame, trattato in soluzione cloridrica, nelle stesse condizioni colle quali operai per la separazione del nichel non precipita che quando la soluzione impiegata sia fortemente concentrata, ed anche in questo caso solo in parte. Ma operando con soluzioni assai concentrate, se si filtra e poi si lava con alcool a 98 °/₀ con aggiunta di qualche goccia di ammoniaca concentrata, quel po' di precipitato che si è formato si ridiscioglie completamente.

Studiato così nelle medesime condizioni il comportamento del nichel e del rame, mio scopo era quello di vedere se fosse possibile una separazione quantitativa di questi due elementi fra di loro, operando nel modo descritto.

Ma sebbene il rame, come già feci notare, posto nelle medesime condizioni nelle quali mi posi pel nichel, non precipiti, o, se in parte precipita, si ridisciolga facilmente, posti entrambi nella stessa soluzione, una separazione esatta non avviene: ed anche ripetendo una seconda volta il trattamento, vale a dire, tirando a secco la soluzione acquosa del precipitato che la prima volta si ottiene, ridisciolto il tutto in alcool con aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico e riprecipitando con ammoniaca, nel precipitato, che questa volta si ottiene, si osserva la presenza del rame ed in quantità non indifferenti. Da varie esperienze eseguite in proposito mi risulta che in media sopra 100 mmg. di nichel separato ve ne sono circa 10 di rame.

Il cobalto si comporta analogamente al nichel. Se si fa passare attraverso una soluzione alcoolica di cloruro di cobalto acida per acido cloridrico una corrente di ammoniaca, il cobalto si deposita sotto forma di una massa polverulenta color verde cupo. Il sale che così si ottiene è assai più instabile di quello di nichel ottenuto nello stesso modo. Appena esposto all'aria perde ammoniaca assumendo una colorazione rosa. Trattato con acqua si decompone subito dando un precipitato di idrossido di cobalto, cloruro ammonico ed ammoniaca. La decomposizione poi non è completa: nel filtrato si riscontrano quantità notevoli di cobalto.

TABELLA I.

Soluzione contenente gr. 0,250 di Ni p. %.

50 cm³. trattato con 5 cm³. sol. NaCl 25 % + NH_3 (d_{15} = 0,888) nessun precipitato
50 „ „ 10 „ „ „ 25 „ „ „ „
50 „ „ 15 „ „ „ 25 „ „ „ „
50 „ „ 50 „ „ „ 25 „ „ „ „

Soluzione contenente gr. 0,500 di Ni p. %.

100 cm³. trattato con 5 cm³. sol. NaCl 25 % + NH_3 (d_{15} = 0,888) nessun precipitato
100 „ „ 50 „ „ „ 25 „ „ „ „
100 „ „ 50 „ „ „ 25 „ „ e NaCl solido, precipitazione parziale.

Soluzione contenente gr. 1,000 di Ni p. %.

100 cm³. trattati con NH_3 gasosa fino a soprasaturazione, per aggiunta di NaCl solido in eccesso precipitazione parziale anche dopo lungo riposo.
100 „ trattati con 100 cm³. sol. NaCl 25 % + NH_3 nessun precipitato.

Soluzione contenente gr. 1,200 di Ni p. %.

100 cm³. trattati con NH_3 gasosa fino a soprasaturazione, per aggiunta di NaCl solido in eccesso precipitazione parziale anche dopo lungo riposo: nel liquido filtrato furono riscontrati gr. 0,131 di Ni.

Soluzione contenente gr. 1,800 di Ni p. %.

100 cm³. soprasaturati con NH_3 gasosa per aggiunta di NaCl solido in eccesso precipitazione parziale.
100 „ trattati con 100 cm³. sol. NaCl 25 % + NH_3 (d_{15} = 0,888) precipit. parziale.

Soluzione contenente gr. 8,000 di Ni p. %.

100 cm³. soprasaturati con NH_3 (d_{15} = 0,888) per aggiunta di NaCl solido in eccesso precipitazione parziale anche dopo lungo riposo: nel liquido filtrato furono riscontrate quantità rilevanti di nikel.
100 „ trattati con 200 cm³. sol. NaCl 25 % + NH_3 (d_{15} = 0,888) precipitazione parziale.

In questi ultimi tempi comparve un nuovo brevetto dello stesso signor Frasch (Procedimento per la preparazione di un sale doppio di nichel e d'ammonio) nel quale l'A., fra le altre cose, afferma che solo operando con un eccesso di NH_3 e di cloruro sodico si può ottenere la separazione completa del nichel. Ma dalle esperienze eseguite questo non mi risulta: e credo che ciò sia dovuto all'azione solvente dell'ammoniaca.

TABELLA II.

1ª Serie.

	Direttamente	Passando per il cloruro doppio
Soluzione contenente gr. 0,240 di nichel p. °/₀.	50 cm³. gr. 0,120	50 cm³. gr. 0,1195
	50 „ „ 0,120	50 „ „ 0,121
	25 „ „ 0,060	25 „ „ 0 0604
	100 „ „ 0,2395	25 „ „ 0,0602
		50 „ „ 0,120
		75 „ „ 0,179

2ª Serie.

	Direttamente	Passando per il cloruro doppio
Soluzione contenente gr. 0,250 di nichel p. °/₀	25 cm³. gr. 0,0626	25 cm³. gr. 0,0622
	50 „ „ 0,125	25 „ „ 0,0624
	50 „ „ 0,125	50 „ „ 0,1245
	100 „ „ 0,2495	50 „ „ 0,1245
		50 „ „ 0,1248
		75 „ „ 0,187

3ª Serie.

	Direttamente	Passando per il cloruro doppio
Soluzione contenente gr. 0,198 di nichel p. %	50 cm³. gr. 0,099	50 cm³. gr. 0,986
	50 „ „ 0,995	50 „ „ 0,0992
		50 „ „ 0,099
		25 „ „ 0,0498
		25 „ „ 0,0496
		50 „ „ 0,0996

Le ricerche sopra esposte mi portano alle conclusioni seguenti:

1° — Non è possibile una separazione quantitativa del nichel dalle soluzioni che lo contengono allo stato di cloruro quando si aggiunga alla soluzione, resa ammoniacale, del cloruro sodico anche se in eccesso;

2° — La separazione del nichel è possibile ed è quantitativa quando la soluzione alcoolica del cloruro si saturi con ammoniaca gasosa e secca;

3° — La separazione del nichel dal rame non riesce, così operando; come pure non riesce la separazione del nichel dal cobalto, quando questi elementi si precipitino nel modo descritto e si tratti il precipitato così ottenuto con acqua fredda.

Milano — Laboratorio di Chimica Tecnologica
del R. Istituto Tecnico Superiore.

APPLICAZIONI ELETTROLITICHE DELLE CORRENTI ALTERNATE

Nota di **A. Coppadoro**

letta nella seduta del 2 giugno 1906.

I. — Applicazioni industriali.

Le applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate, che si possano dire veramente industriali, finora sono ben poche; prova ne sia il piccolo numero di brevetti che su questo argomento furono presi. Il più importante è quello di Richards e Roepper [1], che si riferisce alla preparazione elettrolitica di composti insolubili, costituiti dalla combinazione di uno o più elementi dell'elettrolito con uno o più elementi dell'elettrodo. Havvi poi il brevetto Sindig-Larsen [2], il quale usufruisce di una corrente alternata, in cui una fase è più lunga o più intensa dell'altra, per ottenere depositi metallici; per esempio nella ramatura e nella nichelatura egli trova che il metallo deposto ha maggiore aderenza, quando l'oggetto da ricoprire sia fatto funzionare alternativamente come catodo e come anodo, ma in modo che il periodo in cui esso funziona da elettrodo negativo sia molto più lungo che quello in cui funziona da positivo, oppure in modo che pur essendo eguale il tempo delle due fasi, sia molto maggiore l'intensità della fase catodica. Sono usate inoltre le correnti alternate della General Electric Company of Schenectady in un processo [3] che serve a ricoprire di platino altri metalli, usando

---

[1] Brevetti tedeschi n. 105007-100876, 1898, francese 277405, inglesi 9637-9638, V. *Zeit. für Elektroch.* VI, 275. 1899-900, *Elektroch. Zeit.* VI, 221, 1899-900, *Jahr. der Elektroch.* V, 1898, 401, IX, p. 335. 1902.

[2] Brevetto inglese, n. 7198, 1900: V. *Zeit. für Elektroch.*, VII, 68, 1900-01. *Elektroch. Zeit.*, VIII, 68, 1901-02.

[3] Brevetto inglese, n. 18840, 1904. V. *Elecktroch. Technik*, pag. 124, 1905, *Elektroch. Industry*, IV, 112. 1906.

una soluzione di cloroplatinato ammonico in citrato sodico, così che si evita la formazione del nero di platino e il deposito si ottiene compatto. E finalmente esse possono venire usate con vantaggio nella preparazione del platinocianuro di bario, che si ottiene per effetto della soluzione degli elettrodi di platino nel cianuro di bario [1].

Il processo Richards e Roepper è quello finora più conosciuto e studiato, e di esso si occuparono Le Blanc e Schick [2] e Brochet e Petit [3]: i primi usando correnti alternate di frequenza variabile fra zero e migliaia di alternazioni al minuto, prodotte invertendo una corrente continua, e i secondi servendosi della corrente industriale a 42 periodi al secondo. La corrente alternata che agisce su elettrodi di cadmio in una soluzione di iposolfito di sodio, dà origine ad un precipitato di solfuro di cadmio; ma mentre si trova, dagli autori citati, che il rendimento di corrente a basse frequenze (meno di 12 al minuto) è abbastanza considerevole, alle frequenze delle correnti industriali (più di 1000 al minuto) è invece insignificante. Lo stesso dicasi se si usano elettrodi di zinco, d'argento o simili nel medesimo elettrolito.

Anche da esperienze da me eseguite colla corrente industriale a 42 periodi al secondo (2520 al minuto) [4] si può concludere che la formazione dei solfuri con questo metodo, anche mettendosi nelle condizioni più favorevoli, ha luogo con un rendimento di corrente e di energia tutt'altro che confortante.

Limitai le esperienze al solfuro di cadmio. Il cadmio che serviva da elettrodo era purissimo e proveniva dalla ditta Merck: la soluzione di iposolfito sodico era al 10 %. Il rendimento di corrente fu calcolato dalla perdita in peso degli elettrodi riferita alla intensità media, la quale viene dedotta moltiplicando per 0,9 la intensità efficace data dall'amperometro, se si ammette che la corrente sia perfettamente sinusoidale.

Il volume della soluzione era di 200 cc., la distanza degli elettrodi 3 cm.: la durata delle esperienze 15 minuti. (*Vedi* Tabella I a pagina seguente).

---

(1) A. Brochet e Y. Petit, *Zeit. für Elektroch.* X, 922. 1904. *Bull. Soc. Chim.* **31-32**, 1265. 1904,

(2) " Atti del V Congresso Internazionale di chimica applicata. „ Vol. IV, p. 466, 1903 e *Zeit. für physik. Ch.* **46**, 213, 1903.

(3) C. R. **138**, 159, 1904.

(4) Fu usata la corrente di illuminazione della città di Milano.

TABELLA I.

Superficie elettrodi cm².	Temperatura	ND_{100} Amp.	I med. Amp.	Amp. ore	Cd sciolto		Rend. corr. %	Volta eff al principio
					teorico gr.	trovato gr.		
10	12,5°	18	1,80	0,45	0,9397	0,0103	**1,1**	5,5
3	12,5°	60	1,80	0,45	0,9397	0,0230	**2,4**	9,5

Come si vede, i rendimenti sono molto esigui; gli elettrodi in fine dell'operazione sono anneriti.

Un innalzamento di temperatura, come notano i due autori americani (1) è utile per avere un solfuro di colore giallo chiaro e per aumentare la conducibilità. Ma però misure eseguite a 75° confermano l'esiguità del rendimento di corrente; difatti, mantenendo le condizioni precedenti si ha:

TABELLA II.

Superficie elettrodi cm².	Temperatura	ND_{100} Amp.	I med. Amp.	Amp. ore	Cd sciolto		Rend. corr. %	Volta eff. al principio
					teorico gr.	trovato gr.		
10	75°	20,8	2,08	0,52	1,0859	0,0217	**2,0**	2,3
3	75°	69,3	2,08	0,52	1,0859	0,0540	**4,9**	4,5

Una preparazione invece che può essere applicata industrialmente con buoni risultati economici è quella del solfato di piombo che, come è noto (2), formasi qualora si faccia l'elettrolisi con corrente alternata di soluzioni di acido solforico con elettrodi di piombo. Il rendimento di corrente è tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura e va aumentando colla concentrazione dell'acido solforico e colla densità di corrente, perchè sembra che l'attacco del piombo stia in rapporto colla formazione nella fase anodica di acido persolforico.

---

(1) *Jahr. der Elektroch.* V, p. 401, 1898.

(2) E. WILSON, *London Electrician* **48**, 1025 e *Zeit. für Elektroch.*, VIII, 296, 1901-02. — R. RUER, *Zeit. für phys. Ch.* **44**, 105, 1903. — A. BROCHE T. e I. PETIT, C. R. **138**, 419, 1904 e *Zeit. für Elektroch.*, X, 917, 1904 e XI, 449, 1905. — A. LOEB, *Zeit. für Elektroch.* XII, 85, 1906.

Da varie esperienze eseguite si trovò che il migliore rendimento di energia si ha con acido al 50 %, perchè il rendimento di corrente si aggira sul 50 % e la differenza di potenziale agli elettrodi non supera i 4 volta: e ciò è in relazione coi risultati di Brochet e Petit e di Loeb.

II. — Esperienze colle valvole elettrolitiche.

Quando vogliansi eseguire misure di rendimento di corrente alternata con molta esattezza, bisogna limitarsi a fare in modo che l'intensità della corrente durante l'esperienza rimanga perfettamente costante, non esistendo disposizioni che possano corrispondere ai voltametri che si adoperano colle correnti continue [1]. Nella disposizione di Le Blanc, in cui si fa uso di due correnti continue, che vanno alternativamente in senso opposto, è possibile misurare la quantità di elettricità fornita da ognuna delle due fasi, ma nel caso delle comuni correnti sinusoidali ciò non si può fare; sarebbe possibile se si potesse scindere l'effetto di una fase da quello dell'altra.

Seguendo quest'ordine di idee fu fatto un tentativo usando i raddrizzatori o valvole elettrolitiche che, come è noto, sono basate sul comportamento speciale dell'alluminio quando viene usato come anodo, in una soluzione di solfato, o fosfato o bicarbonato alcalino, o sali consimili, comportamento che consiste nell'impedire il passaggio della corrente continua, in causa della formazione sull'anodo stesso di sali basici o di idrato di alluminio.

Se la corrente che si adopera è invece una corrente alternata e se uno degli elettrodi è di alluminio e l'altro, per es., di platino, la proprietà anodica dell'alluminio si manifesta impedendo il passaggio di una delle due fasi, lasciando passar cioè soltanto la fase catodica, per cui si ottiene una corrente continua intermittente, che va nel senso platino $\rightarrow$ alluminio [2]. La esperienza fu disposta nel modo seguente (fig. 1): nel circuito

---

(1) E. Szarvasy, *Chem. Zeit.*, 1902, p. 276 e 559.

(2) Non riassumo la estesissima letteratura sull'argomento, che dopo gli studi — in senso sia teorico che tecnico — di Graetz (*Elektrotech. Zeit.* 1897, 423, *Zeit. für Elektroch.*, IV, 1897, 67) e Pollak (C. R. **124**, 1897, p. 1443) fu minutamente trattato. Essa è completamente esposta nei lavori " I raddrizzatori elettrolitici " di G. Revessi " Atti dell'Associazione Elettrotecnica Italiana " VIII, 237, 1904 e *Technisch-physikalische Untersuchungen von Aluminium-Elektrolytzellen* di M. Jakob, *Sammlung Elektrotch. Vortr.*, IX, fasc. 1-3, 1906.

principale della corrente alternata erano inseriti un reostato R, un amperometro A per corrente alternata e un elettrodinamometro Siemens e Halske E, sensibile al millesimo di Ampère, e una cella N formata da due elettrodi di nichel in acido solforico di peso specifico 1,335.

Il circuito principale era biforcato in due rami $a\,b$, perfettamente identici, ma in cui la disposizione era in direzioni opposte. In ognuno trovavasi un raddrizzatore elettrolitico C_1 e C_2 formato da una lamina di alluminio e da una di platino in soluzione di allume al 10 $^0/_0$, un comune voltametro a rame Cu_1 e Cu_2 in modo che l'anodo fosse unito all'alluminio, o il catodo al platino, e un amperometro a corrente continua, tipo Weston, A_1 e A_2. I due amperometri, i due voltametri e le due celle C_1 e C_2 erano, per quanto possibile, identiche, e queste ultime ve-

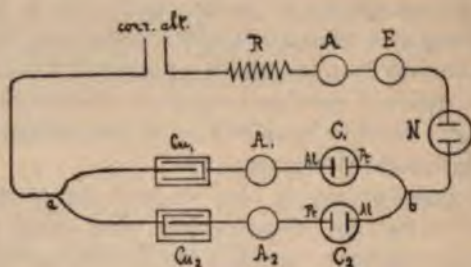



Fig. 1.

nivano tenute in uno stesso bagno di acqua corrente, per impedirne il riscaldamento, che molto facilmente si verifica. Per mezzo di un voltometro a corrente alternata veniva misurato il voltaggio alle due celle.

Se la proprietà anodica dell'alluminio fosse tale da impedire completamente il passaggio della fase anodica della corrente alternata, la disposizione descritta dovrebbe far sì che solo una fase della corrente principale passi in uno dei rami e solo l'altra nell'altro, sì che ognuno di essi dovrebbe essere percorso da una corrente continua intermittente, nell'uno in un senso e nell'altro in senso opposto, ma di intensità eguale; per cui la quantità di elettricità che passa in ognuno dovrebbe essere la metà della quantità di elettricità che passa in tutto il circuito, la quale potrebbe quindi essere data direttamente dalla quantità di rame deposto nei due voltametri.

Le esperienze seguenti dimostrano che tale comportamento ideale delle valvole elettrolitiche è ben lungi dal realizzarsi. La

quantità di elettricità totale passata nel circuito principale veniva facilmente dedotta dalla intensità (la cui misura esatta veniva data dall'elettrodinamometro) la quale rimaneva sempre costante durante l'esperienza, o subiva appena piccole variazioni di cui si poteva tener conto: l'intensità data dall'elettrodinamometro era l'intensità efficace, che moltiplicata per 0,9 dava l'intensità media che veniva usata nei calcoli.

TABELLA III.

Esperienza I. — Superficie degli elettrodi di alluminio $= 24$ cm².
" " platino $= 12$ "
ND_{100} all'Al $= 2,30$ Amp.

Distanza $= 3$ cm. circa.
Volume della soluzione di allume al 10 % $= 300$ cc.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E
	C_1	C_2			
0	16°	16°	—	—	1,229
2	16°	16°	0,51	0,51	1,229
7	16°	16°	0,49	0,49	1,229
16	17°	17°	0,45	0,45	1,229
20	18°	18°	0,44	0,44	1,229

Come si vede dagli ampères segnati dei due amperometri A_1 e A_2, la intensità nei due rami si mantiene rispettivamente eguale, ma va diminuendo lentamente fino a ridursi quasi costante, mentre l'intensità nel circuito principale non varia punto.

Il voltaggio alle due celle era fra 10 e 11 volta efficaci.

Da Ieff $= 1,229$ si calcola I medio $= 1,107$ ampères. Quindi ND_{100} media all'Al. $= 2,30$ amp. e Amp.-ore $= 0,369$; dovrebbe teoricamente essersi deposto in tutto gr. 0,4369 di Cu, cioè gr. 0,2184 di Cu in ogni voltametro; invece si trova $Cu_1 =$ gr. 0,1777, $Cu_2 =$ gr. 0,1770, cioè in media 81,04 % solamente. I due elettrodi di nichel perdettero la stessa quantità: l'uno gr. 0,1945, l'altro gr. 0,1938: ciò a testimonio della perfetta equivalenza delle due fasi.

TABELLA IV.

Esperienza II. — Si ripete la I aumentando l'intensità.
ND_{100} all'Al = 2,83 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E
	C_1	C_2			
0	17°	17°	0,61	0,61	1,513
5	17°	17°	0,56	0,56	1,513
6	17°	17°	0,55	0,55	1,513
9	17°	17°	0,52	0,52	1,513
16	17°	17°	0,48	0,48	1,513
20	17°	17°	0,45	0,45	1,513

I medio = 1,36 Amp. Amp.-ore = 0,453
Cu teor. totale = gr. 0,5363

Cu_1 trovato = gr. 0,1953
Cu_2 " = " 0,1955

gr. 0,3908 = 72,9 %

TABELLA V.

Esperienza III. — Aumentata di nuovo l'intensità.
ND_{100} all'Al = 3,93 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E
	C_1	C_2			
0	14°	14°	0,73	0,73	2,10
2	16°	16°	0,69	0,69	2,10
4	16°	16°	0,64	0,64	2,10
9	17°	17°	0,58	0,58	2,10
12	18°	18°	0,56	0,56	2,10
17	19°	19°	0,54	0,54	2,10
25	19°	19°	0,52	0,52	2,10

I medio = 1,89 Amp. Amp.-ore = 0,787

Cu teor. totale = gr. 0,9318

Cu_1 trovato = gr. 0,2734
Cu_2 " = " 0,2745

gr. 0,5479 = 58,8 %

TABELLA VI.

Esperienza IV. — Aumentata l'intensità.

ND_{100} all'Al = 6,38 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E	Volta efficaci	
	C_1	C_2				C_1	C_2
0	13°	13°	1,20	1,20	3,37	—	—
2	—	—	—	—	3,405	—	—
4	—	—	—	—	—	—	16,4
5	—	—	0,96	0,96	3,48	15,9	—
7	20°	20°	0,93	0,92	3,405	15,7	15,6
9	—	—	0,90	0,90	3,37	—	—
11	—	—	0,86	0,86	—	—	—
13	22°	22°	—	—	3,33	15,4	15,4
15	—	—	0,85	0,84	—	15,4	15,4
18	—	—	0,83	0,82	3,37	15,4	15,4
20	—	—	0,84	0,84	—	15,4	15,4
23	23°	23°	0,84	0,84	3,405	15,4	15,4
27	—	—	0,83	0,83	3,405	15,4	15,4
30	22°	22°	—	—	3,405	15,4	15,4

I medio = 3,06 Amp. Amp.-ore = 1,53.

Cu teor. totale = gr. 1,8115

Cu_1 trovato = gr. 0,5120
Cu_2 " = " 0,5150

gr. 1,0270 = 56,6 %

TABELLA VII.

Esperienza V. — ND_{100} medio all'Al = 2,62 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E	Volta efficaci	
	C_1	C_2				C_1	C_2
0	15°	15°	0,56	0,56	1,40	—	—
2	15°	15°	0,48	0,48	1,40	11,6	11,6
3	15°	15°	0,50	0,50	1,40	—	—
4	16°	16°	0,49	0,48	1,40	—	—
7	16°	16°	0,46	0,46	1,40	11,6	11,6
9	17°	17°	0,43	0,43	1,40	—	—
11	17°	17°	0,41	0,41	1,40	—	—
13	17°	17°	0,40	0,40	1,40	11,4	11,4
16	17°	17°	0,38	0,38	1,40	—	—
18	17°	17°	0,35	0,34	1,40	11,2	11,2
20	17°	17°	0,37	0,37	1,40	—	—
23	17°	17°	0,36	0,35	1,00	—	—
25	17°	17°	0,30	0,30	1,40	11,0	11,0
27	17°	17°	0,33	0,33	1,40	—	—
29	17°	17°	0,30	0,30	1,40	11,0	—
30	17°	17°	0,33	0,32	1,40	—	11,3

I medio = 1,26 Amp. Amp.-ore = 0,63

Cu teor. totale = gr. 0,7459

Cu_1 trovato = gr. 0,2200
Cu_2 " = " 0,2232

gr. 0,4432 = 59,4 %

Le altre due esperienze che seguono vennero eseguite raddoppiando la superficie degli elettrodi di alluminio, mettendo

cioè la lamina di platino fra due di alluminio, di dimensioni eguali alle precedenti; per cui la superficie diventa cm^2. 48.

TABELLA VIII.

Esperienza VI. — ND_{100} all'Al. = 1,38 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E	Volta efficaci	
	C_1	C_2				C_1	C_2
0	15°	15°	—	—	1,475	—	—
2	15°	15°	0,47	0,46	1,475	8,8	8,8
4	16°	16°	0,42	0,42	1,475	8,8	8,8
6	16°	16°	0,47	0,47	1,475	—	—
7	16°	16°	0,45	0,45	1,475	—	—
9	17°	17°	0,44	0,44	1,475	8,9	8,8
13	17°	17°	0,43	0,42	1,475	—	—
16	17°	17°	0,41	0,41	1,475	—	—
19	17°	17°	0,40	0,40	1,475	—	—
22	17°	17°	0,37	0,37	1,475	—	—
26	17°	17°	0,38	0,38	1,475	8,9	8,9
31	17°	17°	0,38	0,38	1,475	—	—
38	17°	17°	0,36	0,36	1,475	8,9	8,9
40	17°	17°	0,36	0,36	1,475	—	—

I medio = 1,33 Amp. Amp.-ore = 0,887

Cu teorico totale = gr. 1,5502

Cu_1 trovato = gr. 0,2936

Cu_2 " = " 0,2983

gr. 0,5919 = 56,2 %

TABELLA IX.

Esperienza VIII. — ND_{100} all'Al = 2,80 Amp.

Tempo in minuti	Temperatura		A_1 Amp.	A_2 Amp.	I eff. in E	Volta efficaci	
	C_1	C_2				C_1	C_2
0	15°	15°	1,00	1,00	2,95	12,0	11,9
3	—	—	0,93	0,93	2,91	—	—
5	—	—	0,83	0,83	—	11,7	11,6
7	—	—	0,78	0,78	2,99	—	—
9	—	—	—	—	—	11,3	11,2
10	—	—	0,72	0,72	2,99	—	—
13	—	—	0,68	0,68	2,99	—	—
15	22°	22°	0,67	0,67	2,99	11,0	11,0
17	22°	22°	0,67	0,67	2,99	—	—
20	22°	22°	0,66	0,66	2,99	11,0	11,0
26	22°	22°	0,66	0,66	2,99	—	—
27	22°	22°	0,64	0,64	2,99	11,0	11,0
30	22°	22°	0,65	0,65	2,99	—	—

I medio = 2,69 Amp. Amp.-ore = 1,345

Cu teorico totale = gr. 1,5925

Cu_1 trovato = gr. 0,4058

Cu_2 " = " 0,4091

gr. 0,8149 = 51,2 %

Dalle esperienze suesposte si vede che anche variando le densità di corrente all'alluminio, e quindi anche i voltaggi agli elettrodi dei raddrizzatori il rame deposto nei voltametri supera di poco il 50 % del teorico: e che anche ripetendo la stessa operazione in condizioni pressochè identiche non si ottengono i medesimi risultati (per es. Esperienze I e V). Le intensità delle correnti continue vanno sempre tendendo a un valore minimo

che raggiungono dopo alcuni minuti, mentre contemporaneamente diminuiscono i voltaggi ai raddrizzatori. Tutti questi fatti portano a concludere che colle valvole elettrolitiche non si riesce a scindere completamente la corrente in due correnti continue uguali ed opposte, ma che si ottengono delle nuove correnti alternate in cui una fase ha un'intensità molto maggiore dell'altra: che inoltre il rapporto tra queste due intensità non ha nessuna costanza definita.

III. — Comportamento degli elettrodi di nichel.

La solubilità degli elettrodi per effetto delle correnti alternate fu in generale tenuta in relazione colla entrata del metallo che li costituisce in prodotti insolubili o in composti complessi, in cui il metallo non si trovasse allo stato di ione: come prodotti insolubili abbiamo visto la formazione dei diversi solfuri e del solfato di piombo, mentre la solubilità nei cianuri alcalini fu quella considerata più estesamente dal punto di vista della formazione degli ioni complessi.

Parve opportuno studiare più intimamente il comportamento di metalli nei diversi elettrodi, anche quando la formazione di ioni complessi non ha luogo, ma il metallo passa nettamente in soluzione. Come esempio fu scelto il nichel: e fu studiato il suo comportamento anzitutto in soluzioni acide e più specialmente in acido solforico, in cui già Leblanc e Schick [1] trovarono che tende a sciogliersi abbastanza facilmente.

Gli elettrodi di nichel purissimo (Merck), dopo l'elettrolisi venivano lavati con acqua distillata e alcool, asciugati e pesati. Dalla perdita di peso si deduceva il rendimento di corrente, riferendosi sempre alla intensità media. Moltissime esperienze vennero eseguite usando acido solforico a concentrazioni varianti dal 5 al 60 % e con densità di corrente sempre crescenti. La temperatura (16° a 18°) veniva mantenuta costante, se ciò era necessario, con bagno d'acqua fredda. La durata di ogni esperienza era di 15 minuti.

La solubilità del nichel in acido solforico, senza intervento di corrente, è trascurabile nei limiti di tempo delle esperienze: infatti lamine immerse in H_2SO_4 di varia concentrazione subirono le seguenti perdite:

---

(1) Loc. cit.

TABELLA X.

Conc. acido solforico	Superficie Ni immersa	Durata dell'immersione	Perdita di peso in gr.	Perdita peso in gr. di 1 cm². di sup. per 1 ora
5 %	20 cm².	170 min.	0,0012	0,00002
20 „	20 „	55 „	0,0017	0,000092
30 „	48 „	15 ore	0,0647	0,00009
50 „	20 „	15 min.	0,0000	0 ——
60 „	20 „	7 ore	0,0034	0,000025

Quindi, praticamente, si può nel caso nostro ritenere il nichel come insolubile nell'acido solforico.

Sotto l'azione della corrente alternata tale solubilità è molto notevole. Un'influenza grandissima ha lo stato della superficie dell'elettrodo, come in altri casi fu già notato anche per altri metalli [1]; gli elettrodi nuovi sono molto più solubili di quelli che hanno già servito in alcune determinazioni, o di quelli smerigliati. L'azione della corrente alternata rende opaca la superficie dell'elettrodo, quasi essa sia sottoposta ad un processo di smerigliatura. Quando l'elettrodo serve già da qualche tempo esso acquista una solubilità costante. Difatti con acido solforico al 30 % si ottengono i seguenti rendimenti di corrente, usando i medesimi elettrodi e tenendo, per quanto possibile, costante la densità di corrente.

TABELLA XI.

Superficie elettrodi = 30 cm². Durata elettrolisi = 30 minuti
250 cc. H_2SO_4 30 %.

ND_{H0} Amp. med.	I medio Amp.	Rend. corr.	*Osservazioni*
3,75	1,125	65,3 %	Elettrodi nuovi
3,97	1,188	42,1 „	„ preced.
4,33	1,305	28,5 „	„ „
3,87	1,16	28,3 „	„ „

(1) A. LOEB, *Zeit. für Elektroch.*, XII, p. 79, 1906.

Come nelle esperienze descritte nelle pagine precedenti, la intensità della corrente veniva misurata mediante un elettrodinamometro, e la quantità di elettricità passata era dedotta moltiplicando l'intensità media per il tempo. Gli elettrodi di nichel dopo l'elettrolisi venivano lavati con acqua distillata e con alcool, asciugati con leggerissimo riscaldamento e pesati.

L'elettrolito durante il passaggio della corrente veniva tenuto agitato con una corrente d'aria, la quale leggermente favorisce la solubilità di tali elettrodi [1].

Per mettersi in condizione di poter esaminare bene tale solubilità variando la concentrazione dell'acido solforico e la densità di corrente, gli elettrodi nuovi prima di essere adoperati venivano fortemente smerigliati e quindi sottoposti per alcuni minuti all'elettrolisi nell'acido con corrente alternata. Quindi servivano alla esperienza quantitativa.

In generale la solubilità del nichel cresce coll'aumentare della densità di corrente, mentre varia di poco coll'aumentare della concentrazione dell'acido, se si eccettuano le concentrazioni più elevate, che esamineremo in modo speciale; mentre il nichel va sciogliendosi, si svolge idrogeno, per effetto della sostituzione. La temperatura venne sempre mantenuta intorno ai 17°-20°. La perdita in peso di ognuno dei due elettrodi è quasi perfettamente eguale. Il rendimento di corrente però è calcolato facendone la media. Il volume di elettrolito è di 200 cc. La durata di ogni elettrolisi di 15 minuti e la distanza degli elettrodi di 3 cm.

Tabella XII.

H_2SO_4 5 %.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettr.	I medio Amp.	Rend. corr. %	Volta efficaci agli elettrodi
7,66	16 cm².	1 23	70,2	1,0
14,3	16 "	2,30	84,1	1,65
26,2	10 "	2,62	87,7	2,4
42,2	6 "	2,53	90,6	3,25
78,2	5 "	3,91	93,5	4,0
91,5	4 "	3,66	93,3	4,6
122,0	3 "	3,66	93,3	6,15

[1] Le Blanc e Schick, loc. cit., p. 235.

TABELLA XIII.

H_2SO_4 10 %.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettr.	I medio Amp.	Rend. corr. %	Volta efficaci agli elettrodi
7,66	16 cm².	1,23	69,0	0,72
14,3	16 "	2,30	83,1	1,15
26,2	10 "	2,62	87,3	1,55
42,2	6 "	2,53	91,3	1,92
55,8	5 "	2,79	93,1	1,86
68,8	6 "	4,13	94,5	2,5
103,2	4 "	4,13	95,9	2,9
134,0	3 "	4,02	95,9	3,6

TABELLA XIV.

H_2SO_4 20 %.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettr.	I medio Amp.	Rend. corr. %	Volta efficaci agli elettrodi
7,66	16 cm².	1,23	67,8	0,6
14,3	16 "	2,30	80,5	0,98
26,2	10 "	2,62	85,4	1,15
42,2	6 "	2,53	90,6	1 45
55,2	5 "	2,76	91,9	1,35
67,5	6 "	4,05	93,1	1,82
101,2	4 "	4,05	95,7	2.1
135 2	4 "	5,41	95,6	3,2

TABELLA XV.

$H_2 SO_4$ 30 %.

ND_{110} Amp. med.	Superficie elettr.	I medio Amp.	Rend. corr. %	Volta efficaci agli elettrodi
7,66	16 cm².	1,23	70,1	0,6
14,3	16 "	2,30	82,0	0,76
26,2	10 "	2,62	84,1	1,0
42,2	6 "	2,53	89,0	1,33
56,0	7,5 "	4,20	94,0	—
73,8	7,5 "	5,53	93,3	—
123,2	4,65 "	5,72	95,4	—

TABELLA XVI.

$H_2 SO_4$ 40 %.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %
43,4	5 cm².	2,18	90,9
49,7	5 "	2,48	92,5
57,2	5 "	2,86	94,5
86,4	5 "	4,32	95,8
119,2	3,6 "	4,29	96,4
164,0	2,5 "	4,20	94,8

La solubilità quindi del nichel in acido solforico aumenta coll'aumentare della densità di corrente per raggiungere un valore massimo oscillante fra il 93 e il 95 % di rendimento di

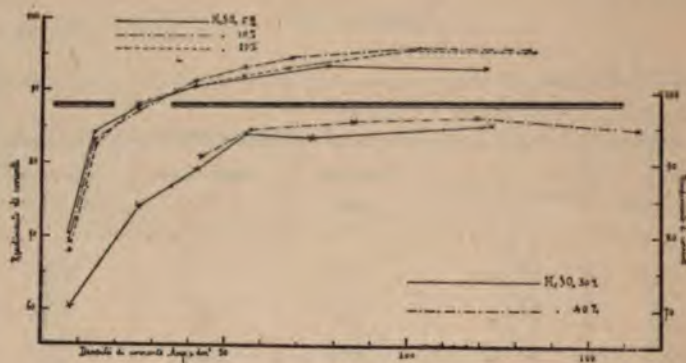



Fig. 2.

corrente. La concentrazione dell'acido invece fino al 40 % non ha alcuna apprezzabile influenza.

L'andamento del fenomeno può essere graficamente riassunto nelle curve della fig. 2ª. In essa l'asse delle ordinate riferentisi

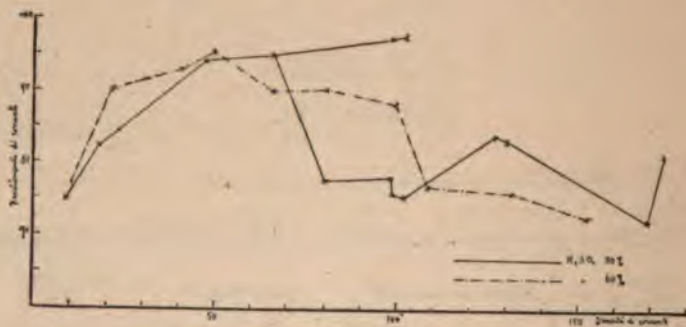



Fig. 3.

alle tre prime concentrazioni è a sinistra, quello riguardante le due ultime è a destra.

Coll'acido al 50 e 60 % il comportamento è normale fino alla densità di corrente di 50 amp. per dm². Ma se si supera tale densità, il rendimento di corrente invece di aumentare, diminuisce; e la superficie degli elettrodi, invece di diventare

opaca, diventa perfettamente splendente. Coll'acido al 50 °/₀ si osserva in alcuni casi che un elettrodo si scioglie normalmente, mentre l'altro si scioglie in quantità molto minore: il primo presenta la superficie opaca, il secondo diventa splendente. Nella tabella seguente sono riportati i risultati coll'acido al 50 °/₀; i rendimenti segnati in doppio si riferiscono singolarmente ad ognuno dei due elettrodi, e quelli scritti in corsivo sono quelli che si riferiscono al comportamento anormale.

TABELLA XVII.

H_2SO_4 50 °/₀.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. °/₀		Volta eff. agli elettrodi
9	14 cm.²	1,26	74,8		0,7
18	7 "	1,26	82,4		0,95
23,5	10 "	2,35	84,0		1,15
47	5 "	2,35	94,1		1,25
65,8	6 "	3,95	95,0		2,4
80	5 "	4,00	*77,1*	*78,1*	2,7
98,2	4 "	3,93	*78,2*	97,3	2,8
98,6	4 "	3,95	*77,6*	*75,4*	3,5
102,1	4 "	4,08	*75,4*	97,5	3,37
126,7	4 "	5,07	*84,0*	*84,0*	3,7
130,0	4 "	5,20	*82,9*	*83,6*	3,8
169,0	3 "	5,07	*72,5*	*72,1*	4,4
173,3	3 "	5,20	*80,7*	*81,8*	4,3

Questo fenomeno di passività, tutt'altro che strano in un metallo come il nichel, è ancora più deciso se si impiega acido solforico al 60 °/₀ (*Vedi* Tabella XVIII).

Tranne i due primi, tutti gli altri elettrodi, anche quelli a comportamento normale, divennero fortemente splendenti.

La fig. 3 mostra graficamente la relazione fra la densità di corrente e il rendimento.

I gas che si svolgono durante queste elettrolisi sono costituiti unicamente da idrogeno, mescolato, nelle soluzioni più concentrate, a tracce di idrogeno solforato, proveniente dalla riduzione dell'acido solforico: tale svolgimento gasoso è in quantità corrispondente al nichel sciolto.

L'esperienza fu fatta nel modo seguente: un cilindro di vetro contenente l'elettrolito era chiuso con un tappo di gomma a quattro fori; attraverso due di questi passavano gli elettrodi di nichel,

TABELLA XVIII.

$H_2 SO_4$ 60 %.

ND_{100} Amp. med.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	Volta eff. agli elettrodi
10,7	20 cm².	2,14	77,2	1,05
21,4	10 „	2,14	90,0	1,35
40,3	10 „	4,03	92,9	2,0
49,7	8 „	3,98	95,2	2,3
66,0	6 „	3,95	*90,0*	3,1
80,6	5 „	4,03	*90,2*	2,8
99,5	4 „	3,98	*88,3*	3,5
108,8	3,5 „	3,81	*76,8*	4,65
132,0	3 „	9,95	*76,2*	5,1
152,4	2,5 „	3,81	*72,6*	5,3

costituiti da due lamine saldate a filo di nichel, contornato da un tubetto di vetro; attraverso gli altri due passavano due tubi di vetro a squadra: uno per l'uscita dei gas, l'altro per l'entrata di una corrente di anidride carbonica, che serviva a spostare tutta l'aria prima dell'esperienza; quando il gas che usciva era tutto completamente assorbito dalla potassa, si sospendeva tale corrente di CO_2, e si chiudeva il circuito per procedere alla raccolta dei gas, che veniva fatta sull'acqua. Del gas veniva prima letto il volume, indi si procedeva all'analisi col metodo di Hempel, asportando il CO_2 con potassa caustica e l'O eventuale con pirogallato potassico. Il rimanente veniva considerato

come idrogeno. Riducendo a 0° e 760 mm. il volume primitivo letto, e considerandolo tutto come idrogeno (attesochè ossigeno non fu mai riscontrato altro che in casi speciali) si potè determinare il rendimento di corrente anche per questa via. L'apparecchio veniva tenuto in corrente di acqua fredda.

Fu dapprima usata una soluzione di acido solforico al 20 %: cc. 145. Superficie elettrodi = 7,5 cm². I med. = 1,226 ampères; quindi ND_{100} = 16,3 amp. — Nel gas svolto non fu mai riscontrato l'ossigeno.

La temperatura del gas era di 16° e la pressione 757,6 mm., tranne che nell'ultimo caso in cui si ebbe t. = 15° e pressione = 760,9 mm.

TABELLA XIX.

H_2SO_4 20 % ND_{100} = 16,3 Amp.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	cc. gas letto	cc. gas in 1 minuto	cc. gas in 1 minuto a 0° e 760 mm.	cc. H teorico in 1 minuto	Rend. corr. %
1 ½ – 12	10 ½	39,5	3,762	3,479	8,527	40,8
16 – 21	5	23,8	4,76	4,401	8,527	51,6
46 – 51	5	40,2	8,04	7,434	8,527	87,2
57 – 62	5	36,4	7,28	6,731	8,527	79,0
76 – 80	4	29,3	7,325	6,835	8,527	80,1

Aumentando la densità di corrente a 32,2 amp. non si trovò neppure questa volta ossigeno. L'I med. = 2,417; la temperatura del gas = 15° e la pressione 760,9 mm. (*Vedi* Tabella XX).

Neanche con ND_{100} = 90 amp. si trova ossigeno nel gas svolto.

Usando acido solforico al 60 % il comportamento è normale a densità di corrente bassa. Con ND_{100} = 20,9 amp. ossigeno non si svolge, e non si svolge neppure con ND_{100} = 54,9 ampères.

TABELLA XX.

H_2SO_4 20 % $ND_{100} = 32,2$ Amp.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	cc. gas letto	cc. gas in 1 minuto	cc. gas in 1 minuto a 0° e 760 mm.	cc. H teorico in 1 minuto	Rend. corr. %
0 – 3	3	39,95	13,317	12,426	16,806	70,5
9 – 11 1/2	2 1/2	43,5	14,5	13,53	16,806	80,5
23 1/2 – 26	2 1/2	42,4	14,127	13,182	16,806	78,4
39 1/2 – 42	2 1/2	41,1	13,7	12,784	16,806	76,6
45 – 47 1/2	2 1/2	40,8	13,6	12,69	16,806	75,5

Acido = 145 cc.; superficie elettrodi = 7,5 cm². I med. = 4,12 amp. Per il gas t. = 16°, press. = 765,1 mm.

TABELLA XXI.

H_2SO_4 60 % $ND_{100} = 54,9$ Amp.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	cc. gas letto	cc. gas in 1 minuto	cc. gas in 1 minuto a 0° e 760 mm.	cc. H teorico in 1 minuto	Rend. corr. %
0 – 1 1/2	1 1/2	43,4	28,93	27,02	28,65	94,3
5 – 6 1/2	1 1/2	44,95	29,96	27,98	28,65	97,6
14 – 15 1/2	1 1/2	44,85	29,9	27,93	28,65	97,4
33 – 34 1/2	1 1/2	43,6	29,06	27,14	28,65	94,7
48 – 49 1/2	1 1/2	42,8	28,53	26,65	28,65	93,0

Se si innalza la densità di corrente si comincia a notare anche la presenza dell'ossigeno, ciò che sta in relazione col comportamento passivo degli elettrodi, che abbiamo già notato a queste concentrazioni dell'acido solforico e a queste densità di corrente.

Acido solforico = 110 cc. Superficie degli elettrodi = 3,25 cm². Per il gas t. = 16° e pressione = 765,1 mm.

Tabella XXII.

H_2SO_4 60 % ND_{100} = 125 Amp.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	cc. gas letto	cc. gas in 1 minuto	CO_2 cc.	O cc.	H cc.
0 – 1 1/2	1 1/2	4,00	39,9	31,1	0	8,8
5 – 6 1/2	1 1/2	4,00	47,8	10,6	0,8	36,4
9 – 10 1/2	1 1/2	4,06	47,4	7,7	0,5	39,2
33 – 34 1/2	1 1/2	3,98	43,6	5,0	0,7	37,9
49 – 50 1/2	1 1/2	4,05	44,4	3,3	0,3	40,8
84 – 85 1/2	1 1/2	4,03	40,2	1,4	0,1	38,7

Si nota che coll'aumentare della concentrazione in nichel nella soluzione va diminuendo il gas che si svolge.

Un'ultima esperienza fu eseguita con densità di corrente superiore ai 200 amp. per dm²., facendo proseguire l'elettrolisi per qualche ora, in modo da osservare e i gas svolti e quanto nichel si poteva sciogliere, e come sarebbe variata l'acidità della soluzione. Dopo parecchio tempo si vide formarsi in seno al liquido un precipitato bianco verdastro, che poi si riconobbe per $NiSO_4$ privo d'acqua di cristallizzazione, e allora la quantità di ossigeno nel gas cominciò ad aumentare notevolmente. La su-

perficie degli elettrodi, della grossezza di 2 mm., era da principio di 3 cm.², ma poi in seguito all'attacco da essi subito andò diminuendo di molto, perciò la densità di corrente viene data come approssimata.

TABELLA XXIII.

H_2SO_4 60 % ND_{100} superiore ai 200 Amp.

Tempo in minuti	Durata prelevamento gas	I med. Amp.	cc. gas letto	$CO_2 + H_2S$	O	H	Volta eff. agli elettrodi	*Osservazioni*
0 — 1' 20"	1' 20"	5,41	46,2	31,9	0,2	14,1	4,2	per il gas t. = 15° e press. = 763,6
7 — 8	1	5,39	42,2	6,3	0,8	35,1	—	"
15 — 16	1	5,38	41,0	5,2	0,8	35,0	—	"
43 — 44	1	4,95	36,7	5,2	0,5	31,0	5,7	"
50 — 51	1	5,19	35,9	5,1	0,5	30,3	6,0	"
94 — 95' 35"	1' 35"	5,19	58,9	2,5	0,4	56	6,0	press. = 762,4
108	—	—	—	—	—	—	—	comincia a precipitare il $NiSO_4$ anidro
118 — 119 1/4	1 1/4	4,73	41,5	0,8	3,5	37,2	—	"
141 3/4 — 143 3/4	2	4,05	51,4	1,3	5,1	45,0	4,6	

Alla fine dell'esperienza uno degli elettrodi era ricoperto di una crosta di solfato di nichel; in fondo al recipiente si era depositato un forte strato pulverulento bianco-giallastro di solfato di nichel privo di acqua di cristallizzazione. La soluzione acida da esso separata aveva un'acidità tale per cui 1 cc. corrispondeva a 16 cc. di Na OH nor., cioè conteneva gr. 0,905 di H_2SO_4, cioè 60 % in peso: il che mostra come la concentrazione

in acido fosse rimasta costante, mentre il suo volume però era diminuito da 110 a 97 cc.

Il solfato di nichel anidro che si separa facilmente dalla soluzione acida, può essere cristallizzato sciogliendolo in acqua calda; e questo può essere un metodo facile di preparazione di tale sale allo stato di assoluta purezza, quando si parta da metallo e da acido esenti da impurità.

La presenza di una sostanza ossidante innalza fortemente la solubilità del nichel in acido solforico. Già l'agitazione con aria l'aumenta del 2 o 3 %; l'aggiunta di permanganato potassico o di acqua ossigenata porta degli innalzamenti notevoli. Giova notare però che in presenza di questi mezzi ossidanti la solubilità del metallo, indipendentemente dal passaggio della corrente elettrica, non è trascurabile. Così, per es., in una soluzione di H_2SO_4 al 30 % contenente 8 gr. di $KMnO_4$ per litro 1 cm.^{2} di superficie immersa perde gr. 0,00135 all'ora.

Il mezzo ossidante viene ridotto dall'idrogeno che si svolge, e tale riduzione è, a pari intensità, tanto più piccola, quanto maggiore è la densità di corrente: fatto costante in tutte le riduzioni elettrolitiche.

Le esperienze in presenza di permanganato furono eseguite con acido solforico al 30 %, variando la concentrazione in permanganato. La durata di ogni esperienza era di 30 minuti, la temperatura quella dell'ambiente.

TABELLA XXIV.

250 cc. H_2SO_4 30 % + 2 gr. $KMnO_4$.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I medio Amp.	Rend. corr. %	
			dal Ni sciolto	dal $KMnO_4$ ridotto
3,75	30 cm^2.	1,125	77,5	77,5
15	7,5 "	1,125	98,7	75,0
250 cc. H_2SO_4 30 % + 4 gr. $KMnO_4$				
15	7,5 "	1,125	106,8	—

L'acqua ossigenata subisce una riduzione minore del permanganato.

TABELLA XXV.

H_2SO_4 40 % + H_2O_2 gr. 1,26 per litro.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	
			dal Ni sciolto	dall'H_2O_2 ridotta
16,76	10 cm².	1,676	86,0	14,3
24,0	10 „	2,40	89,2	13,4
41,5	10 „	4,15	92,9	8,8
48,0	5 „	2,40	96,2	8,9
83,0	5 „	4,15	96,7	7,1
135,0	3 „	4,15	95,6	5,1

L'aumento del rendimento in nichel sciolto si manifesta specialmente nelle elettrolisi a bassa densità di corrente. Aumentando la concentrazione in acqua ossigenata, tale rendimento raggiunge il 100 %.

TABELLA XXVI.

H_2SO_4 40 % + H_2O_2 gr. 5,17 per litro.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	
			dal Ni sciolto	dall'H_2O_2 ridotta
23,8	10 cm².	2,38	99,7	72,2
47,6	5 „	2,38	101,3	54,5
85,8	5 „	4,29	101,2	37,6

Vediamo ora il comportamento del nichel in altri acidi.

Furono adoperati gli *acidi nitrico, cloridrico* e *acetico* alla concentrazione *del 15* %, alla quale, senza corrente, l'attacco del metallo a temperatura ordinaria è molto lento. La differenza di potenziale agli elettrodi immersi nei due acidi minerali non raggiunge *1* volta alle densità di corrente adoperate, mentre in

acido acetico è altissima, in causa della forte resistenza dell'elettrolito.

TABELLA XXVII.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %		
			HNO_3	HCl	$C_2H_4O_2$
12,2	10 cm².	1,22	—	—	51,0
21,5	10 "	2,15	95,8	89,1	—
54,5	5 "	2,72	92,8	88,5	—

TABELLA XXVIII.

KCl 20 %.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	Volta eff. agli elettrodi (distanza 3 cm.)
11,24	10 cm².	1,124	3,8	2,1
20,6	10 "	2,06	6,1	2,5
34,3	6 "	2,06	7,4	2,8
39,96	10 "	3,99	8,05	3,7
66,6	6 "	3,99	9,2	3,9
165,2	2,5 "	4,13	10,4	5,2

Mentre nell'acido nitrico lo svolgimento d'idrogeno è appena sensibile, negli altri due acidi è notevolissimo; nell'acido cloridrico non si ha punto sviluppo di cloro.

Venendo ora a considerare il comportamento del nichel nelle soluzioni di sali alcalini, parrebbe a prima vista che esso dovesse facilmente venire intaccato: l'anione del sale dovrebbe portarlo in soluzione, e l'alcali, formatosi dopo la scarica del cationo, dovrebbe precipitarne l'idrato, sottraendolo in tal modo alla soluzione ed impedendo che si depositi nuovamente sull'elettrodo nella fase catodica. Ciò invece ha luogo in misura molto esigua, e lo provano i rendimenti di corrente molto bassi.

Con soluzioni di *cloruro potassico* si ha svolgimento di solo idrogeno, senza tracce di cloro; il liquido non dà alcuna reazione di ipoclorito e va formandosi un precipitato di idrato di nichel. Gli elettrodi infine si trovano ricoperti di un sottile strato nerastro, di nichel metallico finamente diviso. Il rendimento di corrente arriva a superare di poco il 10 %. (*Vedi* Tabella XXVIII).

TABELLA XXIX.

KCl 28 %.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	Volta eff. agli elettrodi (distanza 3 cm.)
25	6 cm².	1,50	9,0	2,0
59,1	6 "	3,55	10,5	3,1
70,3	6 "	4,22	9,9	3,5
165,2	2,5 "	4,13	14,0	4,7

Se al cloruro alcalino si aggiunga una piccola quantità di alcali, il rendimento si abbassa moltissimo; esso dipende anche dallo stato della superficie dell'elettrodo.

TABELLA XXX.

KCl 23,3 % + KOH 1,42 %.

ND_{100} Amp.	Superficie elettrodi	I med. Amp.	Rend. corr. %	Volta eff. agli elettr.	*Osservazioni*
23,8	6 cm².	1,43	1,9	1,9	Gli elettrodi avevano servito nelle esperienze precedenti con KCl neutro.
47,6	3 "	1.43	1,5	2,1	
66,8	6 "	4,01	1,3	2,9	
133,7	3 "	4,01	0,2	3,8	
66,8	6 "	4,01	4,8	2,9	Elettrodi nuovi.
133,7	3 "	4,01	8,1	3,5	
69,1	6 "	4,15	2,5	2,7	Gli elettrodi avevano prima servito in H_2SO_4 con corrente alternata.
138,3	3 "	4,15	2,0	3,3	

Il rendimento in generale diminuisce coll'aumentare della densità di corrente. Tende in questo caso a mostrarsi la passività che il nichel presenta nelle soluzioni alcaline anche con corrente continua [1].

Tale passività è perfetta se l'elettrolito è il *nitrato sodico*; il nichel sciolto è uguale a zero, nè si ha alcuno svolgimento gasoso; gli elettrodi però sono leggermente ricoperti della polvere nera suaccennata. Usando *clorato sodico* e *solfato potassico* non si ha completa passività: nel solfato il nichel si scioglie più che nel clorato, con formazione di idrossido.

TABELLA XXXI.

ND_{100} Amp.	Superf. elettr.	I med. Amp.	$Na\,NO_3$ 10 %		$Na\,ClO_3$ 10 %		$K_2\,SO_4$ 5 %	
			Rend. corr. %	Volta eff. agli elett.	Rend. corr.	Volta	Rend. corr. %	Volta
12,1	12 cm².	1,46	0	2,85	0,9	3,75	4,3	3,9
26,8	8 "	2,14	0	4,7	1,8	6,15	6,5	7,0
49,7	8 "	3,98	—	—	2,0	10,1	6,2	$>$ 10,0

Questo comportamento diverso fra gli acidi e i sali alcalini può essere spiegato considerando il fatto dal seguente punto di vista: allorchè si fa l'elettrolisi negli acidi, nella fase anodica il nichel viene portato in soluzione: nella fase catodica al medesimo elettrodo si mette in libertà idrogeno, il quale essendo più elettronegativo del nichel, o, ciò che è lo stesso, avendo una minore pressione di soluzione, non può riprecipitarlo e quindi si svolge. Quando invece trattasi di sali alcalini, il metallo alcalino appena scaricatosi all'elettrodo, trovandosi in contatto con ioni di nichel più elettropositivi, li scarica a sua volta, ritornando allo stato di ione: in tal modo il nichel, sciolto nella fase anodica, torna a deporsi, per reazione secondaria, sull'elettrodo nella fase catodica: ne è prova il leggero strato di nichel metallico finamente diviso che viene a ricoprire l'elettrodo in tutte queste operazioni.

Concludendo: colle comuni correnti alternate a 42 periodi al secondo il processo Richards e Roepper per la preparazione di composti insolubili non può applicarsi alla preparazione dei solfuri di

[1] M. G. LEVI, *Gazz. Chim. Ital.*, XXXV, I, 391, 1905.

cadmio, zinco, ecc., perchè i rendimenti sono piccolissimi. Torna utile invece la preparazione del solfato di piombo.

Coi raddrizzatori elettrolitici non è possibile ottenere l'esclusione assoluta di una delle due fasi; la corrente raddrizzata è sempre una corrente alternata in cui però una fase ha una intensità molto più grande dell'altra.

Il comportamento degli elettrodi di nichel è vario a seconda dell'elettrolito in cui sono immersi.

In acido solforico a concentrazioni varianti fra 5 e 40 %, il nichel si scioglie quasi quantitativamente (rendimento medio di corrente 95 %), quando la densità di corrente superi i 50 amp. per dm^2.: a densità di corrente inferiori ha grande influenza lo stato della superficie dell'elettrodo.

In acido solforico al 50 e 60 % il rendimento, coll'aumentare della densità di corrente, raggiunge un massimo, dopo il quale esso diminuisce fortemente, indicando che il nichel diventa passivo, e contemporaneamente si osserva svolgimento anche di ossigeno, mentre di regola non si svolge che idrogeno.

L'aggiunta di sostanze ossidanti all'acido solforico innalza la solubilità del nichel per effetto della corrente alternata.

Tale solubilità è forte anche negli altri acidi, per es. cloridrico, nitrico e acetico.

Nei sali alcalini il comportamento è molto vario: nei cloruri e nei solfati si scioglie al massimo il 14 % del teorico con formazione di idrato di nichel, nei nitrati e nei clorati la passività è completa.

Milano, Istituto di Elettrochimica del R. Politecnico, giugno 1906.

DETERMINAZIONE PONDERALE DELL'OZONO E NUMERO D'OZONO DEGLI OLII.

Nota di **Piero Fenaroli**
letta nella seduta del 16 giugno 1906.

Tra i varî metodi di determinazione dell'ozono, quello che fornisce i dati più precisi e perfettamente concordanti col maggior peso specifico dell'ossigeno ozonizzato rispetto all'O_2 è senza altro il metodo dell'ioduro potassico, purchè l'O_3 venga fatto reagire sull'ioduro in soluzione neutra e si acidifichi dopo l'assorbimento la soluzione per decomporre l'iodato formatosi. La quantità di iodio separata risulta allora, dalle esperienze del *Ladenburg* (1) perfettamente equivalente all'O_3 che ha reagito. Tali esperienze furono poi verificate e confermate dal *Treadwell* (2) che introdusse alcune modificazioni al metodo del Ladenburg, nel senso di renderlo ancora più rigoroso; esso infatti eseguisce la titolazione di controllo con ioduro potassico nel pallone stesso in cui fu pesato l'ozono, anzichè spostarlo con acqua, ed averne così un deterioramento, per quanto minimo del titolo.

Dalle esperienze del *Ladenburg* risulta ancora che la determinazione di O_3 con $NaHSO_3$ dà discreti risultati, ma sempre meno precisi dell'ioduro potassico, e che risultati ancora più oscillanti dà l'arsenito potassico in soluzione alcalina.

Data l'importanza sempre crescente che va acquistando l'ozono, o meglio l'aria ozonizzata in diverse applicazioni industriali (3), può tornare utile l'avere a disposizione un nuovo me-

---

(1) *Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 34* 1184 (1901). Vedi anche in merito *34* 631 (1901). *36* 115 (1903).

(2) Treadwell. *Kurzes Lehrbuch der Anal. Chem.* II Band. Seite 494, III Aufl (1901).

(3) E. Molinari: L'Ozono nell'industria e nella sterilizzazione dell'acqua. — *Annuario della Società Chimica di Milano* 1903, pag. 145.

todo esatto e rapido per la determinazione quantitativa dell'ozono, in miscele gasose più o meno diluite, come sono precisamente quelle che si usano nella pratica. È evidente infatti che il metodo del maggior peso specifico accennato sopra, anche colle modificazioni del *Treadwell*, se ha grande valore teorico, non è però molto pratico, e per la grande difficoltà di avere gas a temperatura e pressione rigorosamente costante, e per le piccole porzioni su cui si può operare, * ed infine perchè non applicabile, se non con cause ingenti di errore, a miscele molto diluite di O_3.

Molinari e *Soncini* (1) hanno dimostrato recentemente che gli acidi grassi non saturi e gli olii fissano quantitativamente l'ozono contenuto in una corrente d'aria o d'ossigeno ozonizzato, per la ragione che ad ogni doppia legatura della molecola dei composti non saturi si addiziona una molecola di ozono. Poterono così determinare il *numero di ozono* dell'olio di lino, dell'acido oleico e dell'acido linolico, che risultò in perfetta corrispondenza col numero di iodio.

Dietro consiglio del prof. Molinari ho intrapreso una serie di determinazioni di confronto, per vedere se si poteva basare con sicurezza su quella reazione un nuovo metodo ponderale per la determinazione dell'ozono.

Numerose esperienze fatte con acido oleico ed olio di lino mi permettono di affermare:

1° Che l'assorbimento effettuato in un semplice apparecchio a cinque bolle (come quelli usati per le combustioni) è quantitativo entro limiti abbastanza vasti di temperatura (10°-40° C. circa) e di velocità (fino a 180 bolle al minuto).

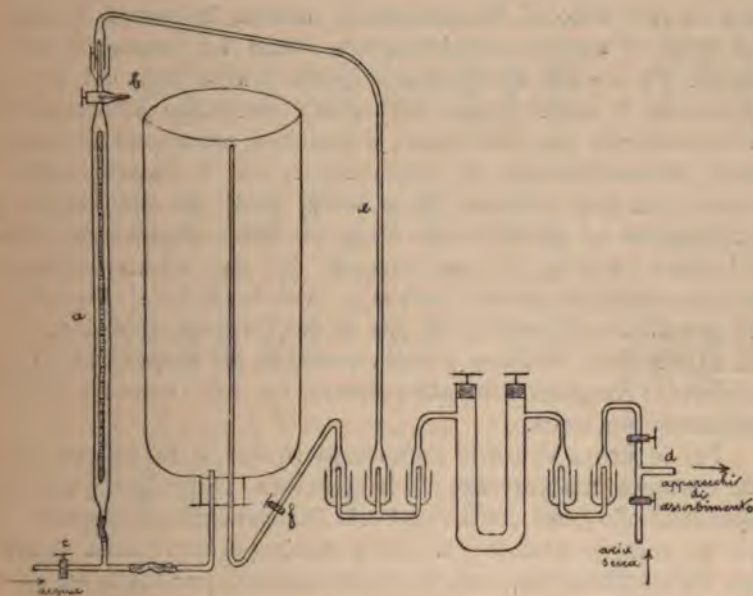
Però è utile che all'apparecchio a 5 bolle sia unito un tubetto di cloruro di calcio, perchè osservazioni in proposito mi mostrarono, che anche usando oleina mantenuta per 10 giorni in essiccatore a vuoto su calce, e fatta poi attraversare per ben 12 ore da una corrente di aria secca, pure per il passaggio di 10 litri di ossigeno ozonizzato cedeva ancora al tubetto a $CaCl_2$ da 4 a 5 mmgr.

2° Che l'aumento di peso corrisponde esattamente all'addizionamento integrale della molecola O_3 per ogni doppia legatura, o più precisamente per ogni due atomi di iodio fissabili da quei composti (numero di iodio). Ho fatto esperienze con os-

---

* Nella pratica occorre di frequente calcolare il rendimento in ozono dei diversi ozonizzatori ed in tal caso è indispensabile lavorare con diecine od anche con centinaia di litri di gas.

(1) E. Molinari ed E. Soncini: *Annuario Società Chimica di Milano* 1905. Vol. XI, pag. 80.

sigeno ozonizzato ed anche con aria ozonizzata. Nelle prove con ossigeno ozonizzato ho preparato l'ozono partendo da ossigeno puro (99 %), mediante uno dei comuni ozonogeni, in modo di avere quantità apprezzabili di O_3 in volumi relativamente piccoli di gas. L'ossigeno ozonizzato dopo lavaggio in H^2SO^4 fu raccolto su acqua in gasometro graduato, completamente di vetro, della capacità di circa 25 litri.

Lo schizzo mostra schematicamente il tipo di gasometro che ho impiegato, in cui tutte le congiunzioni dove passa l'ozono sono a chiusura idraulica con mercurio. Il tubo *a* munito del robinetto a tre-vie *b* porta la graduazione del gasometro in litri e frazioni; esso funziona da tubo di livello quando comunica per mezzo del tubo *e*, coll'atmosfera interna del gasometro, e può anche indicare la pressione a cui è assoggettato il gas nel gasometro stesso, quando — girando opportunamente *b* — si faccia comunicare direttamente coll'esterno. Il riempimento del gasometro si fa mediante il tubo *f* messo in comunicazione coll'ozonizzatore, previo lavaggio della corrente ozonizzata in soluzione diluita di soda caustica, lasciando defluire l'acqua da *e*. Il prelevamento del gas si fa pure dal tubo *f* col dispositivo segnato dalla figura, facendo arrivare l'acqua dal tubo *c*.

Per regolare la velocità di efflusso del gas serve il robinetto del tubo *c*, che modera l'arrivo dell'acqua, od anche quello di *f* che modera direttamente il gas, quando si abbia la precauzione di dare a *b* tale posizione da interrompere tutte le comunicazioni, per impedire che un eccesso di pressione nel gasometro faccia risalire l'acqua fino nel tubo *e*. Le quantità di gas prelevate possono quindi essere misurate per differenza alla pressione dell'ambiente. Per procederne all'analisi il gas viene passato in un tubo ad U contenente pomice imbevuta di H^2SO^4, per modo di averlo completamente secco ed esente di vapori nitrosi. Un tre-vie a robinetti *d* posto fra il tubo ad U e gli apparecchi di assorbimento permette di arrestare all'occorrenza la corrente del gas ozonizzato, e mandare attraverso agli apparecchi di assorbimento il rimanente O_3 che è passato oltre il tre-vie, con una corrente d'aria secca. Tutti gli apparecchi di purificazione ed assorbimento vengono fatti attraversare, prima di iniziare l'analisi, da una corrente del gas stesso contenuto nel gasometro, in modo di avere in tutte le parti del dispositivo, dal gasometro al tre-vie, un gas di costituzione uniforme.

Prima della taratura e della pesatura gli apparecchi di assorbimento vengono fatti attraversare da una corrente di aria perfettamente secca.

Per le prove con aria ozonizzata invece, si aspira con velocità costante una corrente d'aria attraverso l'ozonogeno, che funziona in modo pure costante; l'aria immessa viene misurata da uno dei comuni contatori a gas; è sottinteso che prima di arrivare all'assorbimento, essa va ripetutamente purificata ed essiccata con H_2SO_4.

I volumi di aria dati nella tabella sono calcolati dal volume dell'aria aspirata, tenendo conto della diminuzione di volume dovuta alla formazione dell'O_3.

La tabella nella pagina qui contro dà i risultati di alcune analisi eseguite nelle varie condizioni.

***

Ho voluto pure verificare il numero d'ozono di alcuni oli col numero di iodio, ed anche qui ho trovato una corrispondenza perfetta; di modo che si può benissimo porre il numero d'ozono fra le costanti caratteristiche dei grassi, altrettanto quanto il numero di iodio.

Dal lato sperimentale però si noti che gli olii per la saturazione con O_3 vanno continuamente addensandosi, dando alla

	Gas impiegato 760 mm. — 0°. l.	Peso O_3 gr.	O_3 per litro gr.	g %	Gas impiegato 760 mm. — 0°. l.	$Na^2S^2O^3 \frac{1}{10}$ N c.c.	O^3 gr.	O_3 per litro gr.	g %
				Prove con ossigeno ozonizzato.					
a	4,163	0,0602	**0,0145**	**1,008**	3,854	23,35	0,0556	**0,0144**	**1,006**
b	4,180	0,0632	**0,0151**	**1,054**	3,899	25,05	0,0597	**0,0153**	**1,067** ***
c	9,480	0,2656	**0,0280**	**1,94**	8,250	96,—	0,2286	**0,0277**	**1,92**
d	8,508	0,17275	**0,0203**	**1,41**	9,314	81,18	0,19335	**0,0207**	**1,44**
					5,417	55,86	0 1330	0,0245	1,708
*e**	6,784	0,1649	**0,0243**	**1,689**			(media)	**0,0240**	**1,672**
					5,825	57,5	0,13695	0,0235	1,636
					5,614	71,08	0,1693	0,0301	2,095
*f***	7,087	0,2098	**0,0296**	**2,057**			(media)	**0,0294**	**2,046**
					5,850	70,6	0,1681	0,0287	1,998
g	8,953	0,3397	**0,0379**	**2,631**	9,379	153,1	0,3646	**0,0389**	**2,695**
				Prove con aria ozonizzata.					
h	23,110	0,3892	**0,0168**	**1,297**	23,110	164,—	0,3906	**0,0169**	**1,302**
i	92,750	1,0717	**0,0115**	**0,891**	93,240	467,—	1,1122	**0,0119**	**0,919**
l	51,850	0,6312	**0,0121**	**0,938**	55,340	290,—	0,6907	**0,0125**	**0,962**

* Per l'esperienza *e* si prelevarono dallo stesso gasometro nello spazio complessivo di 5 ore, prima l. 5,417 che furono titolati con ioduro potassico, poi l. 6,784 assorbiti mediante oleina, ed infine l. 5,825 titolati ancora con ioduro potassico. — Tra il primo e l'ultimo prelevamento il titolo dell'ozono è diminuito in modo quasi insensibile, epperò la media delle due titolazioni corrisponde sempre esattamente coll'aumento di peso dell'oleina.

** Per la prova *f* vale la nota fatta per la *e*.

*** La prova *b* fu fatta con olio di lino.

fine sempre degli ozonuri solidi od almeno gelatinosi alla temperatura ordinaria. Non con tutti gli olii poi basta un elevamento di temperatura fino a 45°-50° C. (alla quale l'ozonuro è ancora stabile) per mantenerli sufficientemente fluidi fino alla saturazione, ed allora bisogna ricorrere alla soluzione in solventi facilmente eliminabili e che non siano possibilmente attaccati dall'ozono.

L'etere, che per vero è attaccato dall'ozono, dando però prodotti relativamente volatili (acido acetico in preponderanza), non diede risultati sufficientemente buoni, perchè l'acido acetico imprigionato nell'ozonuro non sono riuscito a scacciarlo completamente, nè mantenendo l'ozonuro nel vuoto a temperatura ordinaria, nè mantenendolo in corrente d'aria a 45°-50° C.

L'esano del petrolio invece si presta molto bene; coll'olio di lino, per esempio, esso non discioglie l'ozonuro, ma discioglie l'olio stesso, per cui riesce molto facile la saturazione di questo soluto con ozono, mentre l'ozonuro, man mano che si forma, va separandosi come massa gelatinosa.

Non altrettanto bene procede la saturazione dell'olio di ricino, il quale è pochissimo solubile in esano; però coll'esano si può ancora avere una sufficiente fluidità fino alla saturazione, perchè mantiene la massa in istato di emulsione.

L'eliminazione dell'esano si raggiunge, per quanto lentamente, in corrente d'aria a 45°-50°, eppoi nel vuoto. Questo ultimo espediente però è relativamente di poca efficacia, perchè l'ozonuro si rapprende a temperatura ordinaria in una massa dura e compatta che lo trattiene imprigionato.

Delle prove con olio di olivo, di mais, di lino e di ricino,

	Numero d'iodio	Numero d'ozono		
		Calcolato in base all'iodio	Trovato	
Olio d'olivo	83,8	**15,9**	15,8 16,3	(media) **16,—**
Olio di mais . . .	114,1	**21,6**	22,1 21,1	" **21,6**
Olio di lino . . .	176,8	**33,5**	33,4 34,6	" **34,—**
Olio di ricino . . .	86,4	**16,3**	16,3 16,1	" **16,2**

quelle dei primi due furono fatte senza usare solventi, e riscaldando solo la massa fino a 40°-45° C., quelle degli altri due impiegando esano. (*Vedi* Specchietto a pagina precedente).

Per la perfetta corrispondenza di questi valori non ho esteso le prove ad altri grassi, ritenendo senz'altro che la proprietà sia generale, e che la reazione avvenga sempre ed esclusivamente nel senso detto.

Milano, Laboratorio privato — aprile 1906.

Rivista dei Periodici

Chimica generale.

R. Salvadori. — Esperienze di lezione. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, II, 27, 1905).

Si tratta di dimostrare che la " combinazione „ è la somma integrale di due o più sostanze, e contemporaneamente la legge della conservazione del peso e la legge delle combinazioni allo stato gasoso. A. Coppadoro.

G. Pellini e **M. Vaccari.** — Azioni chimiche del radio. — (Idem, 57, 1905).

In generale il radio a cui si sottraggono i raggi α non determina che quelle reazioni che vengono provocate fortemente dai raggi ultravioletti e dai raggi Röntgen. Esso favorisce i processi di ossidazione. Si colora il vetro in cui esso è contenuto per ossidazione dei sali di piombo e di manganese: decompone l'iodoformio in soluzione di cloroformio, e l'acido iodidrico: decompone gli ioduri alcoolici. È senza azione sul liquido attinometrico di Niepce de St. Victor (nitrato d'uranile e acido ossalico), su quello del Rousin (soluzione acquosa di nitroprussiato sodico e cloruro ferrico), e sull'attinometro a gas cloro-idrogeno di Bunsen e Roscoe, mentre agisce sopra il liquido attinometrico di Becquerel ad ossalato mercurico. A. Coppadoro.

F. Zecchini. — Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio degli elettroliti in soluzione. — (Idem, 65, 1905).

L'A. studia le variazioni che subisce il potere rifrangente degli elettroliti, quando si trovano in soluzione in un solvente in cui si dissociano, per portare un contributo alla questione tanto discussa, se proprio le anomalie che si riscontrano nel potere rifrangente degli elettroliti sieno in relazione causale colla teoria della dissociazione elettrolitica.

Dalle esperienze su parecchi acidi si deve concludere che l'ipotesi di Leblanc e Rohland, che all'ione idrogeno spetti rifrazione doppia che all'idrogeno neutro, non è giustificata. Studiando le basi si trova che l'ione OH non ha rifrazione maggiore dell'OH nuetro. Rispetto ai sali, in generale, l'equivalente di rifrazione varia poco con la concentrazione. Per la rifrazione molecolare dell'acqua che si forma per il fatto della neutralizzazione si hanno valori assai poco regolari.

Le anomalie presentate dalle soluzioni acquose di composti dissociati devono esser quindi attribuite a cause estranee alla dissociazione, influenti sulla rifrazione dei gruppi o degli atomi, come variazioni di volume intervenienti nella soluzione di corpi ionizzati e influenza del solvente: in riguardo alla dissociazione elettrolitica o essa non ha di per sè influenza sulla rifrazione, o pure avendola, altre cause perturbatrici, come l'azione del solvente, le variazioni di volume, impediscono che si possa vedere il nesso tra la dissociazione stessa e il cambiamento nel potere rinfrangente.

A. Coppadoro.

G. Bruni e **F. Finzi.** — Studi sulla racemia. - Nota I. — (Id., 111, 1905).

Si riconosce se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo, od infine una serie di cristalli

misti pseudoracemici, fondandosi sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due someri ottici in un terzo corpo che funzioni da solvente, le curve crioidratiche constano di tre rami, di due o di uno solo secondo che si ha un composto, un conglomerato od i cristalli misti. Discusso teoricamente tale problema gli AA. ne danno l'applicazione pratica. A. Coppadoro.

G. Bruni. — Studi sulla racemia. - Nota II. — (*Gazz. Chim. Ital.*, XXXV p. II, 122, 1905).

Considerazioni in relazione alla nota precedente.

A. Quartaroli. — Sull'equilibrio chimico di alcune basi messe simultaneamente in contatto con acido fosforico. — (Idem, 290, 1905).

L. Marino e **G. Sericano.** — Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loro attività. - Nota preliminare. — (Idem, 407, 1905).

Gli enzimi presi a studiare sono la emulsina e la maltase. Di esse gli Autori esaminano la composizione, la perdita di attività subita per azione della luce, e alcune costanti fisiche, come indice di rifrazione, potere rotatorio e conducibilità elettrica delle soluzioni acquose. A. Coppadoro.

A. Piccini. — Osservazioni ad una memoria del prof. Werner. — (Idem, 417, 1905).

Critica ad una classificazione degli elementi proposte dal Werner.
A. Coppadoro.

Chimica inorganica.

A. Piutti e **E. Stoppani.** — Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo. — (*Gazz. Chim. Ital.*, p. II, 29, 1905).

Nelle piriti di Agordo il bismuto è contenuto in tracce: il rame di cementazione che ne proviene, contiene 0,34 % di Bi. Dopo l'ossidazione e successiva lisciviazione con acido solforico si ha un residuo ricco di 2,14 di Bi. Tale residuo ridotto col carbone dà una lega contenente il 0,3 % del metallo in questione. A. Coppadoro.

F. Giolitti. — Su alcune proprietà dell'uranato ammonico. — (Idem, 145, 1906).

L'uranato ammonico che si ottiene precipitando le soluzioni di sali di uranile con ammoniaca, tende a passare in soluzione allo stato colloidale. Perciò nelle determinazioni analitiche è necessario fare la precipitazione ed il lavaggio in presenza di notevole quantità di cloruro o nitrato d'ammonio che lo precipitano completamente e di poca ammoniaca libera, perchè un eccesso di questa, combinandosi con l'anidride carbonica dell'aria, darebbe origine alla formazione di un carbonato doppio di ammonio e di uranile solubile. A. Coppadoro.

F. Giolitti e **G. Bucci.** — Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati di solfato uranoso. - I: Su alcune proprietà del solfato uranoso. — (Idem, 151, 1905).

Se si sottopone all'azione della luce solare una soluzione di solfato di uranile in miscugli di acqua e alcool in presenza di acido solforico, a seconda dei rapporti in cui si trovano tutte queste sostanze si ottengono varietà diverse di solfato uranoso rispetto all'acqua di cristallizzazione: si ottiene $U(SO_4)_2 . 8H_2O$, $U(SO_4)_2 . 4H_2O$, e altri che verranno descritti in un'altra memoria. Il sale con $8H_2O$ dà facilmente un sale basico $UOSO_4 . 2H_2O$ per azione dell'acqua. Per effetto del riscaldamento esso va gradatamente perdendo l'acqua e da ultimo anche l'acido solforico per ridursi a U_3O_8. Parte dell'acqua è da esso perduta anche in essiccatore. Proprietà analoghe ha il sale con $4H_2O$.

A. Coppadoro.

F. Giolitti e **G. Bucci**. — Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso. - II: L'ottoidrato e il tetraidrato del solfato uranoso. — — (*Gazz. Chim. Ital.*, p. II, 162, 1905).

È studiato l'equilibrio metastabile del sistema costituito da soluzioni dei due solfati uranosi, mediante la determinazione delle loro curve di solubilità.

A. Coppadoro.

F. Giolitti e **V. Vecchiarelli**. — Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e di ammonio. — (Idem, 170, 1905).

Alcuni fatti osservati nel comportamento del $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3$ rendono evidente la difficoltà di spiegare molte sue proprietà, ammettendo per esso una costituzione di un vero e proprio sale doppio. Bisogna quindi ammettere nelle sue soluzioni la formazione di ioni complessi.

A. Coppadoro.

F. Giolitti. — Sulle condizioni di stabilità di alcune sospensioni. — (Idem, 181, 1906).

L'idrosolo di idrato ferrico, secondo che è preparato col metodo di Péan de Saint-Gilles (per ebollizione dell'acetato ferrico) o col metodo di Grahm (dialisi di una soluzione di cloruro ferrico saturata di idrato ferrico) ha proprietà diverse, sopratutto riguardo i fenomeni di coagulazione prodotti da numerosi elettroliti. Alcuni acidi (in generale polivalenti) e qualunque sale, anche in traccie piccolissime producono sull'idrosolo di Péan e Saint-Gilles una rapida separazione dell'idrogelo, che è ulteriormente solubile nell'acqua. L'aggiunta di piccole quantità di altri acidi (in generale monovalenti), non dà luogo a nessuna precipitazione, la quale avviene totalmente allorchè si aggiungono in quantità notevole; e il precipitato — idrosolo solido — si può facilmente ridisciogliere nell'acqua.

L'idrosolo di Graham in questo caso si comporta diversamente, perchè la precipitazione ha luogo con una lenta gradazione, e le prime porzioni deposte, sciolte in acqua, hanno le proprietà dell'idrosolo di Péan de Saint Gilles, le altre dell'idrosolo di Grahm.

È evidente che quando precipita l'idrogelo ha luogo una notevole alterazione molecolare del colloide, mentre quando precipita l'idrosolo solido le sue molecole o il suoi aggregati molecolari rimangono inalterati.

A. Coppadoro.

I. Bellucci. — A proposito di un recente lavoro di M. Blondel. — (Idem, 334, 1905).

Nota polemica intorno alla costituzione dei platinati e di altri sali del platino.

A. Coppadoro.

L. Marino. — Sulle condizioni di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8H_2O$ e $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Loro correlazione coi corrispondenti solfati delle terre rare. — (Idem, 341, 1905).

E. Pinerna Alvarez. — Sopra un nuovo composto iodurato di osmio atto a ricercare e a valutare quantità minime di osmio. — (Id., 421, 1905).

È il composto $I_4Os . 2IH$. il quale in soluzione acquosa possiede un bel colore verde smeraldo e acquista una grande stabilità in presenza di soluzioni saline (come KCl, $CaCl_2$) molto concentrate. Tale colorazione verde svela anche piccolissime quantità di osmi o forma di OsO_4.

A. Coppadoro.

V. Fortini. — Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio e alluminio. — (Idem, 450, 1905).

L'analogia fra Tl e Al è dimostrata dal fatto che si possono ottenere dei solfati doppi di tallio e di ammonio con $8H_2O$ di cristallizzazione isomorfa con solfati doppi di alluminio e di ammonio pure con $8H_2O$ di crist.

A. Coppadoro.

I. Bellucci e **N. Parravano.** — Sulla costituzione di alcuni piombati. — (*Gazz. Chim. Ital.*, p. II, 500, 1905).

Misure cristallografiche mostrano l'isomorfismo esistente fra il piombato di potassio $K_2 PbO_3 . 3H_2O$ e il platinato e lo stannato della stessa base; prove chimiche avvalorano la supposizione che anche i metapiombati abbiano come i platinati e gli stannati la formula $[Pb(OH)_6] X'_2$. A. Coppadoro.

— Sopra una nuova serie di sali isomorfi. — (Idem, 509, 1905).

Sono il piombato $Pb(OH)_6 K_2$, il platinato $Pt(OH)_6 K_2$ e lo stannato $Sn(OH)_6 K_2$.

I. Bellucci e **D. Venditori.** — Sui sali di Roussin. - Nota I. — (Id., 518, 1905).

Tutti i nitrosolfuri di ferro corrispondono alla seguente formula generale $Fe_4 (NO)_7 S_3 X'_1 x H_2O$: però resta ancora da decidere se realmente essi contengano sette gruppi NO. A. Coppadoro.

C. Roncagliolo. — Gli allumi selenici di ferro. — (Idem, 553, 1905).

L'A. descrive l'allume selenico di ferro e di rubidio $Fe_2(SeO_4)_3 . Rb_2 SeO_4 . 24H_2O$ e quello di cesio $Fe_2(SeO_4) . Cs_2 SeO_4 . 24H_2O$. A. Coppadoro.

O. Angelucci. — Due nuovi apparecchi per laboratorio. — (Id., 145, 1905).

Uno è apparecchio automatico per il lavaggio dei precipitati, l'altro è un sifone alimentatore a livello costante. A. Coppadoro.

M. Betti. — Forma semplicissima di gasometro a pressione costante ma variabile a volontà. — (Idem, 537, 1905).

Chimica organica.

C. Ulpiani e **L. Bernardini.** — Azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, II, 1, 1905).

Per azione dell'acido nitrico fumante non saturo di vapori nitrosi sull'etere acetondicarbarbonico si ottiene un olio azotato, che è il perossido dell'etere ossimidico acetico: questo trattato con ammoniaca concentrata dà un prodotto cristallino fondente a 216° che ha la formula bruta $(CHNO)_n$. A. Coppadoro.

C. Ulpiani. — Sulla costituzione degli acidi fulminurici. — (Id., 7, 1905).

G. Mazzara e **A. Borgo.** — Nuove richerche sul monocloro-e monoclorotribromopirrolo. - Nota X. — (Idem, 19, 1905).

Il prodotto di ossidazione del n-metilmonoclorotribromo pirrolo, che si ottiene dal monocloropirrolo è la metilimide-bromomaleica; ciò indica che nel monocloropirrolo il cloro si trova nel posto α. A. Coppadoro.

E. Mameli. — Sull'etere etilpiperonilico. — (Idem, 32, 1905).

M. Betti e **C. M. Mundici.** — Sull'aldeide β-ossinaftoica. — (Id., 37, 1905).

In qualche caso tale composto non si comporta nè secondo il tipo ossialdeidico, nè secondo quello ossimetilenico, ma spiega un modo d'agire tutto speciale. A. Coppadoro.

C. Maselli. — Condensazione della fenacilanilina con alcuni cloroeteri. — (Idem, 86, 1905).

G. Mazzara e **A. Borgo.** — L'azione del cloruro di solforile sull'α-metilindol (metilchetol). — (Idem, 100, 1905).

Se si fa agire una molecola di cloruro di solforide sul metilchetol si ottiene un composto monoclorurato che è l'αmetil-βcloro-indol. A. Coppadoro.

G. Mazzara e **A. Borgo.** — Intorno all'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido α-carbopirrolico. - Nota XI. — (*Gazz. Chim. Ital.*, XXXV, p. II, 104, 1905).

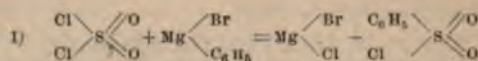
Gli autori ottennero gli eteri metilici degli acidi tricloro, dicloro e monocloro α-carbopirrolici, che descrivono insieme a quest'ultimo acido. A. Coppadoro.

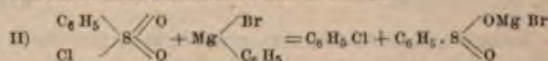
G. Ponzio. — Su alcuni nuovi acidi della serie oleica. - Nota II: Acido 2,3-ipogeico. — (Idem, 132, 1905).

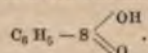
È descritto l'acido 2,3-ipogeico $(CH_3)_{12}CH = CH . CO_2H$, che si ottiene dall'acido palmitico trasformandolo prima in acido α-bromopalmitico, poi in acido α-iodopalmitico, e togliendo infine a quest'ultimo una molecola di acido iodridico. Sono quindi descritti alcuni suoi derivati. A. Coppadoro.

B. Oddo. — Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste. — (Idem, 136, 1905).

La reazione avviene in due fasi: p. es. se si fa agire il SO_2Cl_2 sul $MgBr . C_6H_5$ si ha:

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + Mg\!<\!\begin{matrix} Br \\ C_6H_5 \end{matrix} = Mg\!<\!\begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

cioè il cloruro dell'acido benzensolfonico: indi si ottiene:

$$\text{II)}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + Mg\!<\!\begin{matrix} Br \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5Cl + C_6H_5 . S\!<\!\begin{matrix} OMgBr \\ O \end{matrix}$$

e su quest'ultimo composto se si fa agire l'acqua si arriva all'acido solfonico

$$C_6H_5 - S\!<\!\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} .$$

A. Coppadoro.

E. Colonna. — Di alcuni acetati e formiati metallici. — (Idem, 224, 1905).

Descrive gli acetati e formiati di stagno e di bismuto. A. Coppadoro.

G. Oddo e **F. Puxeddu.** — A proposito della comunicazione di G. Plancher "Sulla fenilidrazina come agente riduttore" - Risposta. — (Idem, 233, 1905).

P. Bertolo e **G. Ranfaldi.** — Sopra due deidropinaconi dell'artemisina. (Artemisone e isoartemisone). — (Idem, 235, 1905).

G. Bruni e **E. Tornani.** — Sui picrati e su altri prodotti d'addizione di composti non saturi. — (Idem, 304, 1905).

Sono descritti i composti che si formano fra indene e s. trinitrobenzolo, fra indene e cloruro di picrile, fra isoapiolo e s. trinitrobenzolo, fra isoapiolo e cloruro di picrile, fra isoapiolo d'aneto e s. trinitrobenzolo, fra isoapiolo d'aneto e cloruro di picrile, fra isomiristicina e cloruro di picrile, il picrato di tolano e il picrato di chinone.

A. Coppadoro.

E. Comanducci e **R. Lobello.** — Azione dell'etere isosuccinico sopra anilinina, p-toluidina, e p-ammidofenoli. — (Idem, 309, 1905).

Possono formarsi:

I. Diammidi . . . .

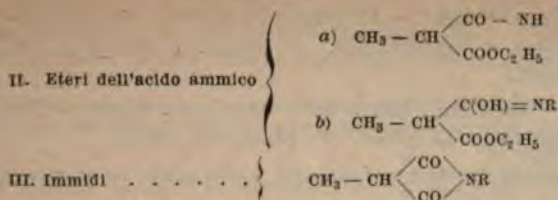
$$a)\quad CH_3 - CH\!<\!\begin{matrix} CO - NHR \\ CO - NHR \end{matrix}$$

$$b)\quad CH_3 - CH\!<\!\begin{matrix} C\!<\!\begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix} \\ CO \end{matrix}\!>\!O$$

II. Eteri dell'acido ammico:

a) $CH_3 - CH \langle {CO - NH \atop COOC_2H_5}$

b) $CH_3 - CH \langle {C(OH) = NR \atop COOC_2H_5}$

III. Immidi . . . . . . $CH_3 - CH \langle {CO \atop CO} \rangle NR$

Furono potuti preparare solo le diammidi e gli eteri, da cui gli acidi: per le diammidi è più probabile la formola *a*) e per gli eteri la *b*). A. Coppadoro.

G. Mazzara e **A. Borgo.** — Azione del cloruro di solforile sull'indol. — (*Gazz. Chim. Ital.*, XXXV, p. II, 320, 1905).

Per azione di una molecola di cloruro di solforide sull'indol sciolto in etere s forma insieme e dicloroindol l'α-monocloro indol, che non si potè isolare, ma per azione dell'acqua fu trasformato in ossiindol. A. Coppadoro.

— Azione del bromo sul cloroindol e del cloruro di solforile sullo scatol. — (Idem, 326, 1905).

Per azione del bromo sul cloroindol, in seno alla soluzione eterea nella quale si forma, si ottiene il 2-3, clorobromoindol. Per azione del cloruro di solforide sullo scatol, β-metilindol si ottiene il 2-3. clorometilindol. A. Coppadoro.

G. Errera e **R. Maltese.** — Sull'ossidazione del 4,6-nitroamino-1,3, metaxilene. — (Idem, 370, 1905).

L'ossidazione del 4.6-nitrobiacetilamino-1.3-metaxilene dà origine ad un miscuglio complesso costituito dall'acido 4.6-nitroamino-1.3-isoftalico, da due acidi 4.6-nitroamino-1.3-metatoluici isomeri e dai loro derivati monoacetilici. A. Coppadoro.

G. Ciamician. — Intorno alle moderne teorie dei doppi legami ed alla formula di costituzione del pirrolo. — (Idem, 384, 1906).

G. Ponzio. — Note di laboratorio. — (Idem, 394, 1905).

L'A. dà alcune notizie sul diisobutilchetone, sull'isonitrosobenzilacetone, sull'azione della fenilidrazina, sugli acinitroidrocarburi e sull'azione dell'acido bromidrico sull'acido erucico. A. Coppadoro.

O. Angelucci. — Contributo alla costituzione del gruppo " N_2O_2 " dei pernitroso derivati dalle ossime. — (Idem, 398, 1905).

Esso sarebbe R=N—O—N=O. A. C.

G. Plancher. — Sulla fenilidrazina come agente riduttore in chimica organica. Replica ai signori G. Oddo ed E. Puxeddu. — (Idem, 460, 1905).

F. C. Palazzo. — Sopra l'azione del bromo sull'etere dimetilpirondicarbonico. — (Idem, 465, 1906).

F. C. Palazzo e **P. Onorato.** — Sul dimetil-diacetil-pirone e sulla costituzione dei composti γ-pironici sintetici. — (Idem, 476, 1905).

G. Errera e **G. La Spada.** — Nuovo metodo di sintesi di derivati del fluorene e del difenile. — (Idem, 539, 1905).

Sotto l'azione della potassa concentrata l'etere indandionmetenilacetacetico elimina una molecola d'acqua, e per condensazione ciclica si forma un derivato del fluorene, l'acido 3-ossi-fluorenon-2-carbonico. Da questo per eliminazione di anidride carbonica si ottiene il 3-ossi-fluorenone, da cui per fusione con potassa si ha l'acido 3-ossidifeni-6-carbonico. A. Coppadoro.

G. Mazzara e **A. Borgo**. — Azione del cloruro di solforile sull'indol. Monocloro e dicloroindol. — (*Gazz. Chim. Ital.*, XXXV, p. II, 563, 1905).

G. Ponzio. — Su alcuni nuovi acidi della serie oleica. - Nota III: Derivati dell'acido 2,3 olieco. — (Idem, 569, 1905).

Sono descritti l'acido β-bromostearico, β-ossistearico, 2-3 diossistearico. A. C.

C. Manuelli e **C. Maselli**. — Condensazione delle o-diammine con l'acido ftalonico. — (Idem, 572, 1905).

G. Romeo. — Sulla formula greggia e sulle proprietà della solanina. — (Idem, 579, 1905).

G. Bargellini. — Condensazione della flavindulina con composti metilenici. — (Idem, 589, 1905).

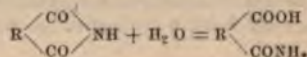
Sono studiati i prodotti di condensazione dell'etere acetacetico, etere malonico, etere cianacetico, malonitrile, cianuro di benzile, acetilacetone col bromidrato di flavindulina: tali prodotti sono verdi. A. Coppadoro.

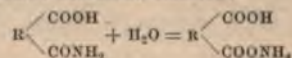
G. Oddo e **E. Puxeddu**. — Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina. - Nota I. — (Id., 598, 1905).

Elettrochimica.

E. Pannain. — Elettrolisi delle imidi. — (*Gazz. Chim. It.*, XXXV, p. II, 94, 1905).

L'elettrolisi di soluzioni alcaline di ftalimide e di succinimide dimostrano che non si ottiene l'accoppiamento degli anioni; l'imide non resta inalterato, ma subisce una completa idrolisi trasformandosi nell'acido corrispondente. L'azione della corrente può essere così interpretata: l'imide prima si trasforma nell'acido corrispondente:

$$R\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + H_2O = R\left\langle\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}\right.$$

e poscia nel sale monoammonico dell'acido bibasico:

$$R\left\langle\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}\right. + H_2O = R\left\langle\begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix}\right.$$

il quale viene poi scisso dalla corrente elettrica in ammoniaca, che va al polo negativo, e in acido che va al positivo. A. Coppadoro.

L. Marino. — Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo. - Nota I. — (Idem, 193, 1905).

Il molibdeno, benchè chimicamente possa mostrarsi come il cromo quale bi-tri-ed esavalente, nondimeno elettromotoriamente non presenta che un solo grado di combinazione, il più elevato.

Esso può presentarsi in due stati differenti: attivo e passivo. A questi due stati corrispondono due f.e.m. e fra questi due valori limiti, ve ne sono infiniti altri che corrispondono agli infiniti stati in cui la superficie del metallo può trovarsi.

A. Coppadoro.

G. Gallo. — Equivalente elettrochimico del tellurio. — (Idem, 245, 1905)

Se il tellurio si fa agire come anodo di una corrente che attraversi la soluzione di elettroliti in cui alla temperatura ordinaria esso si manifesta indifferente, forma con

l'anione una combinazione corrispondente ad un grado di ossidazione diverso, a seconda dell'elettrolito che si impiega. Talvolta esso diventa inattivo.

Si determina il tellurio per elettrolisi in modo molto esatto elettrolizzando la soluzione di TeO_2 in HFl.

L'equivalente elettrochimico del Te fu determinato elettrolizzando la soluzione di $Te Fl_4$. Il peso atomico che si calcola da tali determinazioni risulta 127,61.

A. Coppadoro.

F. Förster e G. Coffetti. — Intorno all'elettrolisi di soluzioni di solfato di rame. — (*Gazz Chim. Ital.*, XXXV, p. II, 278, 1905).

La corrente che passa attraverso ad una soluzione di solfato di rame ad un potenziale catodico, mantenuto al disotto del potenziale del rame, riduce al catodo esclusivamente il rame bivalente in rame monovalente, in ogni caso non separa rame.

La formazione del solfato rameoso in soluzione neutra si mostra per lo più per la presenza di ossidulo di rame, e ciò non avviene in soluzione acida.

A. Coppadoro.

C. Ulpiani e G. A. Rodano. — Elettrosintesi nel gruppo dei cianoderivati. — (Idem, 365, 1905).

Elettrolizzando il sale sodico dell'etere cianomalonico in soluzione acquosa si ottiene un prodotto che deriva dall'accoppiamento di due anioni. A. Coppadoro.

Chimica analitica.

R. Paietta. — Osservazioni sul numero di iodio degli olii. — (*Gazz. Ch. It.*, XXXV, p. II, 53, 1905).

R. Perotti. — Dosaggio della cianamide ed applicazioni. — (Id., 228, 1905).

L'amide dell'acido cianidrico reagendo con $Ag NO_3$ in presenza di NH_3 dà luogo a precipitazione della cianamide argentica: $CN . NH_2 + 2 Ag NO_3 = CN_2 Ag_2 + 2 HNO_3$. Volumetricamente la si può quindi determinare: si aggiunge a un certo numero di cc. di soluzione di $Ag NO_3$ $^1/_{100}$ nor. resa ammoniacale, la soluzione della cianamide, in modo che resti un eccesso di $Ag HO_2$. Si filtra e si lava il precipitato con acqua ammoniacale e nel filtrato acidificato viene titolato l'eccesso di $Ag NO_3$ con solfocianato. Tale metodo può applicarsi alla dosaggio della calciocianamide. A. Coppadoro.

E. Pinerva Alvarez. — Osservazioni sulla difenilammina, come reattivo dei nitriti, nitrati, clorati e sull'utilità del suo impiego quando essa è mescolata alla resorcina e al naftol β. — (Idem, 427, 1905).

Il reattivo è preparato sciogliendo gr. 0,1 di difenilammina gr. 0,1 di resorcina in 10 cc. di $H_2 SO_4$ conc.; versando alcune gocce di questa soluzione sopra 1 mmgr. di ciascuno dei composti salini (nitrati, nitriti e clorati alcalini) posti su una piccola capsula a fondo piatto, si hanno le seguenti colorazioni:

coi *nitrati* un colore giallo verdastro persistente, e dopo aver disteso il liquido su tutta la superficie della capsula si nota che i bordi della macchia diventano bleu. Aggiungendo alcool si ha un liquido aranciato;

coi *nitriti* si ha colorazione azzurro-violacea intensa: i bordi della macchia diventano rossi. Aggiungendo alcool si ha un liquido rosso;

per i *clorati* si sostituisca alla resorcina una egual quantità di β-naftolo; si ottiene una colorazione verde oscura, che si cambia dopo un certo tempo in grigio intenso, quasi nero. Aggiungendo alcool si ottiene un liquido grigio nerastro.

A. Coppadoro.

— Sopra un nuovo reattivo dell'aconitina. — (Idem, 429, 1905).

Si scalda a b. m. l'alcaloide con qualche goccia di bromo e indi si aggiunge uno o due cc. di HNO_3 fum. e si evapora a secco aggiungendo ancora un po' di bromo. Il

residuo viene trattato con soluzione alcoolica satura di potassa e si evapora di nuovo. Dopo raffreddamento, se si aggiunge qualche goccia di $Cu\,SO_4$ al 10 %, si ha una colorazione verde intensa. A. Coppadoro.

E. Pinerva Alvarez. — Sopra una reazione dei composti del rodio utilizzabile nell'analisi chimica. — (*Gazz. Chim. Ital.*, 431, 1905).

Si aggiunge a freddo ad una soluzione acquosa di un sale di rodio un eccesso di idrato sodico, e vi si fa poi agire il miscuglio gasoso prodotto dalla reazione a freddo dell'HCl conc. sul clorato potassico. Dapprima tutta la soluzione alcalina di clororodato sodico, diluitissima e quasi incolora, acquista un colore giallo rossastro, che passa immediatamente ad un colore rosso intensissimo: continuando a far agire la corrente di cloro il liquido si oscura, comincia a intorbidarsi per la formazione di un tenue precipitato verde che in seguito si discioglie dando origine a un liquido azzurro, per la presenza del perrodato di sodio $Rh\,O_4\,N_2$. Coppadoro.

— Nuovo reattivo generale cromatico dei polifenoli dei loro isomeri e dei composti organici a funzioni multiple oltre quella fenolica. — (Idem, 432, 1905).

Se sopra una piccola quantità di Na_2O_2 si pone il polifenolo, e quindi alcool assoluto e in seguito acqua si ottengono colorazioni caratteristiche. A. Coppadoro.

— Sopra una reazione colorata dell'acido pironico con i naftoli α e β in soluzione solforica. — (Idem, 435, 1905).

Con β — naftol in soluzione solforica si ha un colore rosso vivo, il quale per riscaldamento diventa azzurro, e con α-naftol si ha colorazione gialla, che scaldando diventa aranciata. A. Coppadoro.

E. Berté. — Sopra un nuovo metodo indiretto di valutazione delle aldeidi nell'essenza di limone. — (Idem, 1905).

Esso si fonda sull'analisi polarimetrica dell'essenza, prima e dopo il trattamento con bisolfito potassico. La percentuale di aldeidi C è dato da

$$C = \frac{100\,(A-\alpha)}{A}$$

in cui α è la rotazione dell'essenza primitiva, e A quella dell'essenza liberata dalle aldeidi. A. Coppadoro.

— Su un nuovo reattivo del potassio. — (Idem, 463, 1905).

È una soluzione satura di iconogeno (1 . 2 . 6 amidonaftol-solfonato sodico). Dà coi sali di potassio un precipitato cristallino bianco, anche in presenza di sali ammoniacali e di sali di magnesio, purchè sia presente sufficiente quantità di cloruro ammonico; la reazione della soluzione potassica dev'essere neutra. A. Coppadoro.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 17 novembre 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazione della Presidenza. — 2. G. Gianoli: Contributo all'idrologia delle filande italiane; 2. R. Namias: Le industrie chimiche all'Esposizione di Milano.

In assenza del prof. Körner che trovasi a Roma e del prof. Gabba occupato altrove, presiede il prof. Molinari.

Presentata la domanda a socio del dott. Umberto Paoli di Rescaldina, il Presidente dà la parola al prof. Gianoli, che riassume le analisi e le ricerche, fatte nel laboratorio per le esperienze sulle sete, sulle acque destinate alla trattura nelle filande dell'Alta e Media Italia e sulla distribuzione topografica delle acque dal punto di vista della durezza. Dopo alcune osservazioni dell'ing. Perelli sull'importanza della ricerca dei nitrati e dei cloruri nelle acque destinate all'alimentazione delle caldaie e alcune informazioni richieste sulla carta idrologica presentata dal prof. Gianoli, il prof. Namias fa le sue comunicazioni sulle industrie chimiche all'Esposizione di Milano, passando brevemente in rivista le principali Ditte italiane che per l'importanza delle mostre o dell'industria meritavano una particolare distinzione. Dopo alcuni schiarimenti domandati dal dott. Morselli sul processo Carcano-Namias per l'utilizzazione dei residui di piriti, a cui il prof. Namias non può dare risposta sufficiente essendo ancora in corso le prove, e una raccomandazione del Presidente sulle comunicazioni fatte, la seduta è levata.

Seduta del 1° dicembre 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza. — 2. G. Ercolini: La determinazione volumetrica del cadmio; 3. G. Gianoli: Su una nuova disposizione per determinare l'umidità nelle fibre tessili.

Presidenza del prof. Gabba. Letto il verbale della seduta precedente, viene proclamato socio il dott. Umberto Paoli e viene presentata

la domanda del dott. Valfredo Siemoni di Milano. In assenza del dottor Ercolini la nota sulla determinazione volumetrica del cadmio viene letta dal Presidente. Sulla determinazione dell'umidità nelle fibre tessili e specialmente nella seta riferisce il prof. Gianoli, descrivendo l'apparecchio da lui ideato, che per la sicurezza dei risultati, la rapidità dell'essiccamento e la possibilità di fare contemporaneamente parecchie determinazioni, può essere di grande valore pei laboratori di stagionatura e d'assaggio. Terminate le comunicazioni, su proposta del professor Menozzi, si approva all'unanimità di inviare alla famiglia Candiani una lettera di condoglianza per l'immane sciagura di cui venne nei passati giorni colpita.

Seduta del 15 dicembre 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. Proposta di modificazione allo Statuto: Ammissione di soci perpetui.

Presidenza del prof. Körner, il quale si scusa delle sue precedenti assenze dalle sedute per impegni governativi Letto il verbale della seduta precedente, il prof. Gianoli domanda la parola per aggiungere alcune osservazioni alla comunicazione fatta nella precedente seduta sull'essiccamento delle fibre tessili e sui vantaggi dell'essiccamento a 140° anziche a 120° come si è fatto finora. Viene proclamato socio il dott. Valfredo Siemoni.

Sulla proposta avanzata da alcuni soci per l'ammissione nello Statuto dei soci perpetui, prende primo la parola il cav. Cederna. Egli approva pienamente l'ammissione dei soci perpetui per due ragioni: 1° perchè è un incentivo per alcuni; 2° perchè può costituire una piccola rendita se si investe il capitale in titoli pubblici. Valendosi dell'esperienza si raccomanda perchè la quota non sia troppo bassa; senza fissare una cifra precisa crede che si debba stare al disopra delle 200 lire. Il Presidente accetta il principio dell'ammissione, conviene col cav. Cederna nella misura della quota, cita l'esempio della Società di Berlino che da una prima cifra di 100 marchi quando la quota annua era di 15, è andata aumentando a 300 e poi a 500 e andrà fra breve nuovamente più in là. Gianoli vorrebbe semplicemente applicare alla determinazione della cifra il calcolo delle assicurazioni. Il prof. Gabba, in base ai dati delle altre Società, calcola la quota a 10 annualità. Il cav. Cederna trova bassa la misura del prof. Gabba; il Club alpino che ha attualmente la quota a 200, intende portarla a 300, pur mantenendo la quota annua a 20 lire. Molinari vorrebbe portare la discussione sopra un altro punto di vista; non fare cioè una questione finanziaria, ma una questione morale: se convenga o meno l'ammissione dei soci perpetui. Tutti convengono nella proposta di ammissione dei soci perpetui in base ad una quota da stabilirsi. Il cav. Cederna crede che l'ammettere i soci perpetui sia il fare una base alla Società e si raccomanda alla Presidenza perchè concreti la proposta. Si raccomanda anche perchè, nel caso di scioglimento della Società, venga determi-

nato il modo di erogazione degli eventuali fondi sociali. Il Presidente accoglie la proposta Cederna, tanto più che trattandosi di modificazione allo Statuto una votazione non sarebbe attualmente possibile; radunerà il Consiglio direttivo e presenterà in una prossima seduta delle proposte concrete.

Il dott. Stella domanda che la Presidenza voglia studiare per l'avvenire della Società un programma un po' più vasto, concordandosi colle Società federate per l'istituzione nei locali della Federazione di un Club scientifico con sede di ritrovo e di *comfort*.

Dopo alcuni schiarimenti chiesti dal dott. Zanotti sul numero dei soci richiesti dallo Statuto per le votazioni di prima riunione, la seduta è levata.

Seduta del 29 dicembre 1906.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. G. Magri: Sulla radioattività dei fanghi termali depositati dalle acque degli stabilimenti dei Bagni di Lucca; 3. A. Coppadoro: Sull'elettrolisi degli stannati e dei borati.

Presidenza del prof. Körner. Approvato il verbale della precedente seduta, viene letta dal Segretario, in assenza del dott. Magri, la nota sulla radioattività dei fanghi termali dei Bagni di Lucca, e dal dottor Coppadoro sono riassunte le sue ricerche sull'elettrolisi degli stannati e dei borati.

CONGRESSO DI ROMA.

Omettiamo di dare un resoconto particolareggiato del VI Congresso Internazionale tenutosi in Roma nella scorsa primavera, perchè sono già in corso di stampa gli Atti del Congresso che verranno spediti a tutti gli inscritti.

Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio impiegati nelle analisi chimiche.

PARTE QUARTA

discussa e approvata nella seduta del 13 gennaio 1906.

BORATO SODICO: $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$.

CRISTALLI INCOLORI TRASPARENTI.

Con acqua deve dare soluzione limpida, di reazione leggermente alcalina ed al filo di platino una perla limpida ed incolora.

La soluzione acquosa (1 : 20):

Acido carbonico - Acido cloridrico. — acidificata con acido nitrico non deve svolgere bollicine gassose, nè dare opalescenza con nitrato d'argento.

Acido solforico. — acidificata leggermente con acido cloridrico non deve intorbidare per aggiunta di cloruro di bario, neppure dopo riscaldamento e riposo.

Metalli pesanti e calce. — acidificata con acido cloridrico non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato, nemmeno dopo alcalinizzazione con ammoniaca e successiva aggiunta di ossalato ammonico.

FOSFATO SODICO AMMONICO: $Na (NH_4) HPO_4 + 4 H_2 O$.

CRISTALLI INCOLORI.

Con acqua deve dare soluzione limpida; al filo di platino una perla limpida ed incolora.

Le stesse prove che per il fosfato bisodico. Vedi " Fosfato di sodio ".

PERMANGANATO POTASSICO [1]: $KMnO_4$.

CRISTALLI NERO-VIOLACEI, DI SPLENDORE QUASI METALLICO.

Gr. 2 si sciolgono in 50 cc. d'acqua, dopo decolorazione a caldo con 10 cc. d'alcool si filtra:

Acido cloridrico. — 20 cc. del filtrato acidificati con acido nitrico diluito si saggiano con nitrato d'argento: non si deve avere opalescenza.

---

[1] 50 cc. di una soluzione $N/_{10}$ di acido ossalico, addizionati di 5 cc. di acido solforico diluito (1 : 4) rimangono colorati leggermente, ma persistentemente in roseo da altrettanti cc. di una soluzione di permanganato, contenente gr. 3,15 di $KMnO_4$ in 1000 cc. d'acqua.

Acido solforico. — 20 cc. del filtrato acidificati con acido cloridrico diluito si trattano con soluzione di cloruro baritico a caldo: non si deve produrre intorbidamento, nemmeno dopo lungo riposo.

Acido nitrico. — 10 gocce del filtrato si fanno scorrere lungo una provetta contenente pochi cc. di soluzione solforica di difenilammina e si raffredda: non si deve osservare colorazione azzurra nella zona di contatto.

PIROANTIMONIATO POTASSICO: $Sb_2 O_7 H_2 K_2 + 4H_2 O$.

POLVERE BIANCA O GRANI CRISTALLINI BIANCHI.

La soluzione 1 : 100 nell'acqua bollente può risultare debolmente alcalina.

Acido nitrico. — 2 cc. della soluzione 1 : 100 raffreddati e mescolati con 2 cc. di acido solforico concentrato non devono dare anello bruno per sovrapposizione di 1 cc. di soluzione di solfato ferroso.

TARTRATO ACIDO DI POTASSIO (1): $C_4 H_5 O_6 K$.

CRISTALLI INCOLORI SPLENDENTI.

Solubilità e tartrato di calcio. — Gr. 2 sciolti in 40 cc. d'acqua all'ebollizione, devono dare soluzione limpida, anche per aggiunta di ossalato ammonico, dopo aver quasi neutralizzato con ammoniaca.

Acido solforico. — Gr. 2 sciolti a caldo in 10 cc. di acqua leggermente acida per acido cloridrico non devono intorbidarsi per addizione di cloruro di bario, anche stando lungamente in riposo.

La soluzione (1 : 20) fatta a caldo:

Acido cloridrico. — addizionata di acido nitrico e di nitrato d'argento, non deve mostrare opalescenza.

Metalli pesanti. — per azione dell'idrogeno solforato non deve colorarsi, nemmeno dopo soprasaturazione con ammoniaca.

FERROCIANURO POTASSICO: $Fe (CN)_6 K_4 + 3H_2 O$.

CRISTALLI DI COLOR GIALLO CITRINO, FACILMENTE SOLUBILI NELL'ACQUA.

La soluzione acquosa deve essere limpida.

Acido cloridrico. — Gr. 0,50 portati a fusione in crogiuolo di porcellana, con egual peso di nitrato potassico, si riprendono con 20 cc. d'acqua; il filtrato acidificato per acido nitrico non deve mostrare opalescenza con nitrato d'argento.

---

(1) Gr. 1 di tartrato acido di potassio deve essere neutralizzato esattamente da cc. 21.27 di idrato potassico N/4.

Acido solforico. — Gr. 1 sciolto in cc. 20 d'acqua non deve dare il minimo intorbidamento con cloruro di bario, neppure dopo riscaldamento e riposo.

FERRICIANURO POTASSICO: $Fe_2(CN)_{12}K_6$.

CRISTALLI DI COLORE ROSSO SCURO.

La soluzione acquosa dev'essere limpida.

Acido cloridrico - Acido solforico. — Vedi " Ferrocianuro potassico „.

Ferrocianuro potassico. — La soluzione 1:20 non deve colorarsi in azzurrastro per aggiunta di qualche goccia di soluzione diluita di cloruro ferrico.

OSSIDO DI CALCIO: $Ca\,O$.

POLVERE BIANCA.

Svolge calore se bagnato con metà del suo peso d'acqua.

Acido cloridrico - Acido solforico. — Vedi " Carbonato di calcio „.

Acido carbonico - Silice - Allumina e ferro. — Il latte di calce ottenuto bagnando gr. 1 di ossido con 10 cc. d'acqua, non deve dare effervescenza se lo si scioglie versandolo in 20 cc. d'acido cloridrico diluito, e la soluzione perfettamente limpida non deve dare precipitato alcuno per soprasaturazione con ammoniaca.

Magnesia. — Vedi " Carbonato di calcio „.

CLORURO DI CALCIO: $Ca\,Cl_2 + 6H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI E DELIQUESCENTI.

La soluzione (1:10) dev'essere limpida e neutra. Si deve sciogliere completamente in alcool assoluto (1:10).

Acido solforico. — La soluzione (1:10) acidificata leggermente con acido cloridrico, trattata con cloruro di bario non deve intorbidarsi nè per riscaldamento, nè dopo riposo.

Cloruro di magnesio. — Vedi " Carbonato di calcio „.

Metalli pesanti. — La soluzione (1:10) leggermente acida per acido cloridrico non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato, nemmeno dopo aggiunta di ammoniaca.

Ammoniaca. — La soluzione di 1 gr. in 200 cc. d'acqua si tratta con carbonato sodico e soda caustica in cilindro graduato e chiuso e si lascia in riposo; si prelevano per decantazione 100 cc. del liquido limpido e si addizionano con poche goccie del reattivo di Nessler: non si deve manifestare colorazione gialla.

SOLFATO DI CALCIO: $Ca\,SO_4 + 2H_2O$.

POLVERE BIANCA.

Gr. 2 per riscaldamento con 10 cc. d'acido cloridrico concentrato e 50 cc. d'acqua devono dare soluzione limpida.

Metalli estranei. — La soluzione cloridrica 1:100 non deve cangiare con idrogeno solforato, nemmeno dopo soprasaturazione con ammoniaca, inoltre il filtrato ottenuto dopo completa precipitazione con ossalato ammonico, non deve lasciare residuo ponderabile, se evaporato e calcinato.

OSSIDO DI MAGNESIO: MgO.

POLVERE BIANCA LEGGERA.

Gr. 1 sospeso in 10 cc. d'acqua per aggiunta di 10 cc. d'acido cloridrico diluito con pari volume d'acqua, deve dare previo leggero riscaldamento soluzione limpida, senza svolgimento di gas.

Acido cloridrico - Acido solforico - Acido fosforico (*ed arsenico*) - *Metalli pesanti e calce.* — Preso nella quantità proporzionale rispetto al carbonato (vedi " Carbonato di magnesio ").

CARBONATO DI MAGNESIO

Sale basico di composizione variabile (40-43 % di MgO, 35-37 % di CO_2, 25-20 % di H_2O).

POLVERE O MASSA BIANCA, LEGGERA.

Gr. 2 sospesi in acqua, per aggiunta di 5 cc. di acido cloridrico concentrato, a caldo danno soluzione limpida.

Acido cloridrico. — La soluzione nitrica 1:10 non deve dare opalescenza con nitrato d'argento.

Acido solforico. — Vedi " Cloruro di magnesio ".

Acido fosforico (*ed arsenico*). — Gr. 2 sciolti nella quantità appena sufficiente di acido cloridrico e il liquido addizionato di 40 cc. di soluzione al 10 % di cloruro ammonico e di cc. 10 di ammoniaca (D = 0,911) non devono intorbidare, nemmeno dopo 12 ore.

Metalli pesanti e calce. — Vedi " Cloruro di magnesio ".

CLORURO FERROSO: $Fe\,Cl_2 + 4H_2O$.

CRISTALLI O POLVERE DI COLORE VERDE SBIADITO.

La soluzione del sale 1:1 in acqua bollita e fredda deve risultare limpida e colorata in verdognolo; anche per aggiunta di 5 vol. di alcool deve mantenersi limpida.

Arsenico. — Vedi "Cloruro ferrico".

Acido solforico - Metalli estranei. — Vedi "Cloruro ferrico". Le stesse prove, previa ossidazione con acido nitrico.

SOLFATO FERROSO: $FeSO_4 + 7H_2O$.

CRISTALLI VERDE-AZZURRASTRI TRASPARENTI.

La soluzione 1:2 nell'acqua bollita e raffreddata deve risultare limpida e debolmente colorata in verde azzurrastro.

Metalli estranei. — 5 gr. si sciolgono in 100 cc. di acqua e la soluzione si ossida con acido nitrico a caldo, si aggiunge quindi cloruro ammonico con leggero eccesso d'ammoniaca e si filtra: una piccola porzione del filtrato non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato; il resto non deve dare per evaporazione e calcinazione un residuo ponderabile.

Sali ferrici. — La soluzione 1:20 non si colora in rosso per aggiunta di solfocianuro potassico.

SOLFATO FERROSO AMMONICO: $FeSO_4 : (NH_4)_2 SO_4 + 6H_2O$.

CRISTALLI DI LEGGERO COLORE VERDE AZZURRASTRO, TRASPARENTI.

La soluzione acquosa 1:2 deve essere limpida e leggerissimamente colorata in verde azzurrastro.

Metalli estranei - Sali ferrici. — Vedi "Solfato ferroso" [1].

CLORURO FERRICO: $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$.

MASSE GIALLE COMPATTE, CRISTALLINE DELIQUESCENTI.

Ossicloruro ferrico. — La soluzione del sale 1:1 deve risultare limpida, e mantenersi tale per aggiunta di 5 vol. di alcool.

Cloro e acido cloridrico libero. — Una carta amido iodurata, inumidita, che venga tenuta nell'ambiente gasoso del vaso contenente il sale, non deve inazzurrire; nè parimenti una bacchettina bagnata di ammoniaca svolgere fumi bianchi.

Acido nitrico e metalli estranei. — La soluzione di 1 gr. in 20 cc. d'acqua si tratta con eccesso d'ammoniaca; 2 cc. del filtrato si fanno bollire fino ad eliminare l'eccesso d'ammoniaca, e dopo raffreddamento si mescolano con acido solforico: non si deve formare anello bruno per sovrapposizione di 1 cc. di soluzione di solfato ferroso. Il resto del filtrato non deve dare per evaporazione e successiva calcinazione un residuo ponderabile.

---

[1] 50 cc. di soluzione $N/_{10}$ di solfato ferroso ammonico acidificati fortemente con acido solforico devono rimanere colorati persistentemente in roseo per aggiunta di eguale volume di soluzione $N/_{10}$ di permanganato potassico.

Arsenico. — Aggiungendo a 1 cc. di soluzione (1 : 1) 5 cc. di reattivo di Bettendorf, non si deve avere imbrunimento dopo un'ora.

Cloruro ferroso. — La soluzione 1 : 100 non deve inazzurrire per aggiunta di qualche goccia di soluzione di ferricianuro potassico diluita e preparata al momento.

ACETATO DI PIOMBO NEUTRO: $Pb(CH_3 . COO)_2 + 3H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI TRASPARENTI.

La soluzione 1 : 5 deve essere limpida ed incolora.

La soluzione 1 : 20 nell'acqua bollita e raffreddata:

Acido cloridrico. — con acido nitrico e nitrato d'argento non deve dare opalescenza.

Acido solforico. — con cloruro di bario non deve intorbidare, neppure per riscaldamento e riposo.

Metalli alcalino-terrosi ed alcalini e ferro. — 100 cc. acidificati con acido cloridrico vengono sottoposti alla corrente di idrogeno solforato, fino a completa precipitazione; il filtrato per evaporazione e calcinazione non deve lasciare residuo ponderabile.

Rame. — 10 cc. si trattano con ammoniaca fino a completa precipitazione e si lascia depositare: il liquido sovrastante deve rimanere incoloro.

ACETATO DI PIOMBO BASICO.

Soluzione di un miscuglio d'acetato monobasico e semibasico di piombo.

D = 1,235 pari a circa il 25 % d'acetato di piombo monobasico.

Liquido limpido, incoloro, a reazione alcalina, miscibile all'alcool assoluto senza intorbidamento.

Acido cloridrico - Acido solforico - Metalli alcalino-terrosi ed alcalini, ferro - Rame. — Vedi " Acetato di piombo neutro ".

NITRATO D'ARGENTO: $AgNO_3$.

CRISTALLI TABULARI INCOLORI.

Cloruro e ossido d'argento. — Gr. 1 con 0,5 cc. d'acqua deve dare soluzione incolora e limpida, che rimane tale per aggiunta di 30 cc. di alcool a 95°.

Metalli estranei. — Alla soluzione di gr. 1 del sale in 40 cc. di acqua, si aggiungano cc. 6 di acido cloridrico normale, si lasci depositare a caldo il precipitato e si filtri: il filtrato tirato a secco in

capsula di porcellana e leggermente calcinato non deve lasciare residuo ponderabile [1].

SOLFATO RAMICO : $CuSO_4 + 5H_2O$.

CRISTALLI AZZURRI TRASPARENTI.

La soluzione acquosa 1 : 3 deve essere limpida.

Metalli estranei. — Gr. 2 vengono sciolti in 50 cc. d'acqua e la soluzione debolmente acidificata con acido cloridrico è sottoposta all'azione di una corrente di idrogeno solforato: una piccola porzione del filtrato alcalinizzata con ammoniaca non deve imbrunire; il rimanente non deve lasciare per evaporazione e successiva calcinazione un residuo ponderabile.

CLORURO STANNOSO: $SnCl_2 + 2H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI SPLENDENTI.

La soluzione 1:5 nell'alcool assoluto deve essere limpida ed incolora.

Acido solforico. — La soluzione acida per acido cloridrico (1 : 100) non deve intorbidare con cloruro di bario, nemmeno dopo riscaldamento e successivo riposo.

Arsenico. — Gr. 2 bolliti con acido cloridrico esente d'arsenico non devono dare colorazione bruna, nemmeno dopo lungo riposo.

Metalli estranei — 5 gr. sciolti in 100 cc. d'acqua acidulata con acido cloridrico si precipitano con idrogeno solforato; il filtrato per evaporazione e successiva calcinazione in capsula di porcellana non deve lasciare residuo ponderabile.

Ammoniaca. — Qualche cristallo riscaldato con soluzione di idrato potassico non deve svolgere ammoniaca.

PARTE QUINTA

discussa ed approvata nella seduta del 7 aprile 1906.

ACIDO SOLFORICO FUMANTE: $xH_2SO_4 + ySO_3$.

LIQUIDO OLEOSO, LIMPIDO E FUMANTE ALL'ARIA.

Secondo l'impiego a cui viene destinato contiene circa il 7 %, oppure circa il 25 % di SO_3.

Dopo aggiunta la quantità di acqua calcolata per la trasformazione dell'anidride in acido, deve corrispondere alle stesse prove dell'acido solforico. V. — " Acido solforico ".

---

[1] Normalmente rimane sul fondo della capsula una leggerissima macchia nera d'argento ridotto.

ACIDO NITRICO FUMANTE.

LIQUIDO LIMPIDO, COLORATO DAL GIALLO INTENSO AL ROSSO-BRUNO.

D. = 1,480 corrispond. a 86,05 di HNO_3.

Deve corrispondere ai saggi dell'acido nitrico. — Vedi " Acido nitrico ".

ACIDO FLUORIDRICO.

LIQUIDO INCOLORO, FUMANTE ALL'ARIA.

Contiene 35-40 % di HFl.

Residuo. — Gr. 10 evaporati a b. m. in capsula di platino non devono lasciare residuo.

Acido cloridrico. — Gr. 2 diluiti con 10 cc. d'acqua per trattamento con nitrato d'argento non devono dare opalescenza.

Acido solforico e *Acido idrofluosilicico.* — Gr. 3 si diluiscono con 10 cc. d'acqua ed il liquido si tratta con 2 cc. di acido cloridrico concentrato e con soluzione di cloruro di bario: non si deve avere intorbidamento dopo un'ora.

Arsenico e *Piombo.* — Gr. 5 diluiti con 20 cc. d'acqua non devono cangiare per azione dell'idrogeno solforato, nemmeno dopo saturazione con ammoniaca.

ACIDO IODICO : HIO_3.

CRISTALLI INCOLORI O POLVERE CRISTALLINA BIANCA.

Solubilità. — Gr. 1 con 1 cc. d'acqua deve dare soluzione limpida ed incolora.

Residuo. — Gr. 2 per riscaldamento non devono lasciare residuo.

ANIDRIDE MOLIBDICA : MoO_3.

POLVERE BIANCA O LEGGERMENTE COLORATA IN VERDOGNOLO.

Acido nitrico. — Gr. 1 si scioglie con idrato potassico (soluzione 1 : 10), la soluzione si tratta con 10 cc. di acido solforico e si addiziona con una goccia di soluzione d'indaco (1 : 100): il liquido deve rimanere colorato persistentemente in azzurro.

Acido fosforico. — Gr. 5 si sciolgono in 20 cc. d'ammoniaca (D. = 0,910); la soluzione addizionata con 75 cc. di acido nitrico (D. = 1,20) non deve dare precipitato alcuno, dopo dieci ore di riposo a 40 C.

Metalli pesanti. — Gr. 2 sospesi in 20 cc. d'acqua e trattati con 2 cc. d'ammoniaca devono dare soluzione limpida, che per saturazione con idrogeno solforato si colora in giallo, ma non precipita neppure dopo qualche ora di riposo.

Metalli alcalini. — Gr. 1 si sospende in 5 cc. d'acqua e si scioglie nella minore quantità di ammoniaca; alla soluzione si aggiungono 30 cc. d'acido solforico al 3 % in una provetta a pareti resistenti e si sottopone il liquido alla corrente dell'idrogeno solforato, sino a forte saturazione. Si chiude bene quindi la provetta con tappo di gomma e si tiene a b. m. per un'ora, si filtra ed il filtrato incoloro si porta a secco e si calcina: deve lasciare piccolissimo residuo infusibile.

Ammoniaca. — Gr. 0,5 si sciolgono in piccolissimo eccesso di soluzione di potassa caustica e la soluzione si porta a 200 cc. con acqua: non deve colorarsi in giallo col reattivo di Nessler.

ACIDO FOSFOMOLIBDICO : $12\,MoO_3 . H_3PO_4 + xH_2O$.

CRISTALLI GIALLI, SPLENDENTI.

Solubilità. — Metalli pesanti ed alcalino-terrosi. — Gr. 1 si deve sciogliere completamente in 10 cc. d'acqua; la soluzione precipita in giallo per aggiunta di poche goccie d'ammoniaca ed il precipitato si scioglie completamente in eccesso d'ammoniaca. La soluzione ammoniacale non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato, nè per trattamento con ossalato ammonico.

ACIDO PIROGALLICO : $C_6H_3(OH)_3$.

PAGLIETTE O AGHI CRISTALLINI, BIANCHI, LEGGERI, FONDENTI A 132°,5-133°,5.

Deve dare soluzione limpida con 2 parti d'acqua, come pure con 2,5 parti d'etere.

Residuo. — Gr. 5 per calcinazione non devono lasciare residuo ponderabile.

ACIDO PICRICO : $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

LAMINETTE CRISTALLINE GIALLE BRILLANTI, FONDENTI A 122°,5.

1 gr. deve dare soluzione limpida con 25 cc. d'acqua bollente; la stessa quantità deve sciogliersi completamente in 20 cc. di benzolo.

Residuo. — Gr. 1 per riscaldamento deve volatizzare completamente.

ACIDO SOLFANILICO : $C_6H_4(NH_2)(SO_3H) + 2\,H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI O BIANCHI, FLUORESCENTI.

Residuo. — Gr. 5 calcinati non devono lasciare residuo.

Solubilità. — Acido solforico. — Gr. 2 in 100 cc. d'acqua devono dare a caldo soluzione limpida, che non s'intorbida per aggiunta di cloruro di bario.

FLUORURO AMMONICO : NH_4Fl.

MASSA CRISTALLINA BIANCA.

Residuo. — Gr. 5 per calcinazione in capsula di platino non devono lasciare residuo.

Acido cloridrico. — La soluzione di gr. 2 in 10 cc. d'acqua, per aggiunta di alcune goccie di acido nitrico e di soluzione di nitrato d'argento non deve dare opalescenza.

Acido solforico e *Acido idrofluosilicico.* — Gr. 2 si sciolgono in 10 cc. d'acqua ed alla soluzione si aggiungono cc. 7 di acido cloridrico concentrato; per trattamento con cloruro di bario il liquido non deve intorbidare.

Arsenico e *Piombo.* — Gr. 2 in 20 cc. d'acqua non devono cangiare con idrogeno solforato, nemmeno dopo aggiunta d'ammoniaca.

MOLIBDATO AMMONICO : $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 14H_2O$.

MASSE BIANCHE O LEGGERMENTE VERDOGNOLE.

Acido fosforico. — La soluzione, che deve essere limpida, di gr. 10 in 25 cc. d'acqua e 15 cc. d'ammoniaca, versata in 150 cc. d'acido nitrico (D. = 1,20), non deve precipitare in giallo dopo dieci ore di riposo a 40 C.

La soluzione 1:10:

Acido cloridrico — resa acida per acido nitrico, non deve cangiare con nitrato d'argento.

Acido solforico — acidificata con acido nitrico non deve intorbidare per trattamento con nitrato di bario.

Metalli pesanti — per aggiunta di ammoniaca e per azione dell'idrogeno solforato, si colora in giallo aranciato, senza che avvenga formazione di precipitato, nemmeno dopo qualche ora di riposo.

BROMURO POTASSICO : KBr.

CRISTALLI INCOLORI SPLENDENTI O POLVERE CRISTALLINA BIANCA.

Acido cloridrico. — Gr. 0,5 si sciolgono in 30 cc. d'acqua, 5 cc. di questa soluzione si trattano con nitrato d'argento fino a completa precipitazione e dopo aver acidulato fortemente con acido nitrico, si lava il precipitato replicatamente per decantazione e quindi si tratta con 4 cc. di soluzione (1:6) di carbonato ammonico; il filtrato si acidifica con acido nitrico, il quale non deve dare nel liquido che un leggero intorbidamento.

Acido bromico. — Piccola quantità del sale in polvere bagnata con poche goccie di acido solforico diluito (1:20) non deve colorarsi in giallognolo.

La soluzione acquosa 1:10:

Acido solforico — non deve cangiare per riscaldamento e riposo, dopo trattamento con cloruro di bario.

Acido iodidrico — trattato con pochi cristallini di nitrito potassico e qualche goccia di acido solforico diluito (1:20) non deve colorare in violetto il cloroformio con cui venga agitata.

Carbonato potassico — non deve inazzurrire la carta neutra di tornasole, nè colorarsi in rosso per aggiunta di una goccia di fenolftaleina.

Metalli pesanti ed alcalino-terrosi. — Per azione di idrogeno solforato non deve subire cangiamento alcuno, anche dopo alcalinizzazione con ammoniaca e trattamento con carbonato ammonico.

BISOLFATO POTASSICO : $KHSO_4$.

CRISTALLI INCOLORI.

La soluzione acquosa 1:20, che deve risultare limpida:

Acido cloridrico — per aggiunta di soluzione di nitrato d'argento non deve dare opalescenza.

Metalli pesanti — per azione di idrogeno solforato non deve cangiare, nemmeno dopo aggiunta di ammoniaca.

Arsenico — per trattamento col reattivo di Bettendorf non deve colorarsi dopo lungo riposo [1].

Sodio — un cristallo sul filo di platino non deve colorare in giallo la fiamma Bunsen.

NITRITO POTASSICO — KNO_2.

IN CILINDRI OD IN PICCOLI CRISTALLI DELIQUESCENTI,
CHE POSSONO ESSERE COLORATI LEGGERMENTE IN GIALLOGNOLO.

Contiene circa il 90 % di KNO_2.

Acido cloridrico - Acido solforico - Metalli pesanti. — Vedi " Nitrito sodico ".

BICARBONATO POTASSICO : $KHCO_3$.

PICCOLI CRISTALLI INCOLORI.

Acido cloridrico - Acido solforico - Acido nitrico - Silice - Allumina - Metalli pesanti - Sodio. — Vedi " Idrato potassico alla barite ".

---

[1] Il sale da impiegarsi nelle perizie chimico-legali deve resistere per mezz'ora alla prova di Gutzeit per l'arsenico.

BROMATO POTASSICO : $KBrO_3$.

CRISTALLI INCOLORI.

Acido bromidrico. — Versando poche goccie di acido solforico diluito (1:20) su alcuni cristalli non si deve manifestare colorazione gialla.

CROMATO POTASSICO : K_2CrO_4.

CRISTALLI GIALLI.

La soluzione acquosa ha reazione leggermente alcalina al tornasole.

Acido cloridrico - Acido solforico - Calcio - Magnesio. — Vedi “ Bicromato potassico „.

BICROMATO POTASSICO : $K_2Cr_2O_7$ (1).

CRISTALLI DI COLORE ROSSO-ARANCIATO INTENSO.

Acido cloridrico. — Gr. 1 si scioglie in 20 cc. d'acqua, cui si addizionano 10 cc. di acido nitrico (D. 1,150): la soluzione non deve intorbidarsi per aggiunta di poche goccie di soluzione di nitrato d'argento.

Acido solforico. — Gr. 3 si sciolgono in 100 cc. d'acqua cui si aggiungono 30 cc. d'acido cloridrico (D. 1,120); per trattamento con cloruro di bario non si deve avere a caldo intorbidamento, nè separazione di precipitato dopo riposo.

Calcio - Magnesio — La soluzione di gr. 2 in 30 cc. d'acqua, dopo aggiunta di 10 cc. di ammoniaca (D. = 0,96), per trattamento con ossalato ammonico e fosfato sodico non deve intorbidare dopo riposo.

CIANURO POTASSICO : KCN.

MASSA CRISTALLINA IGROSCOPICA.

Deve contenere non meno del 98 °/₀ di KCN.

Gr. 2 devono sciogliersi completamente alla temperatura ordinaria in 50 cc. di alcool a 70 °/₀.

La soluzione acquosa 1:10, che deve risultare limpida:

Acido solforico — per aggiunta di acido cloridrico e cloruro di bario non deve intorbidare nè a caldo (sotto una cappa d'aspirazione), nè col riposo.

---

(1) 10 cc. di soluzione di bicromato potassico, la quale contenga gr. 4,916 di $K_2Cr_2O_7$ sciolta in tanta acqua da avere 1000 cc. di liquido, addizionati di gr. 1 di ioduro potassico ed acidificata leggermente con acido solforico (1:10), mettono in libertà tanto iodio quanto corrisponde a 10 cc. di soluzione di iposolfito sodico $N/_{10}$.

Acido carbonico — addizionata di acqua di calce non deve subito intorbidare.

Acido solfidrico — per trattamento con acetato di piombo deve precipitare in bianco.

Ferrocianuro potassico e *Solfocianuro potassico* — per aggiunta di una goccia di soluzione di cloruro ferrico non deve colorarsi nè in bleu, nè in rosso.

Metalli pesanti — per trattamento con acido cloridrico a b. m. (sotto una cappa d'aspirazione) fino ad eliminare tutto l'acido cianidrico e quindi per azione di idrogeno solforato non si deve avere cangiamento alcuno, nemmeno dopo soprasaturazione con ammoniaca.

IPOSOLFITO SODICO : $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$ (²).

CRISTALLI INCOLORI, TRASPARENTI, INALTERABILI ALL'ARIA.

Acido carbonico - Acido solforico - Acido solforoso. — Gr. 1 con 30 cc. d'acqua dà una soluzione che non deve intorbidare per aggiunta di cloruro di bario.

La soluzione acquosa 1:10:

Acido cloridrico — trattata con acido nitrico in eccesso e fatta bollire per alcuni minuti, dopo filtrazione non deve dare opalescenza con nitrato d'argento.

Solfuro sodico — con soluzione di solfato di zinco non deve cangiare.

SOLFURO SODICO : $Na_2 S + 9 H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI O LEGGERMENTE COLORATI IN GIALLO-ROSSASTRO.

La soluzione acquosa 1:10 deve essere limpida ed incolora.

Solfito - Iposolfito - Polisolfuro. — Gr. 1 si scioglie in 20 cc. d'acqua e la soluzione si acidifica leggermente con acido cloridrico: deve mostrare appena lattescenza.

NITRITO SODICO : $Na NO_2$.

CILINDRI BIANCHI
O LEGGERMENTE COLORATI IN GIALLOGNOLO, DELIQUESCENTI.

Contiene circa il 98 % di $Na NO_2$.

La soluzione acquosa 1:20, che deve essere limpida:

Acido cloridrico. — Acidificata con acido nitrico, per aggiunta di nitrato d'argento può mostrare leggera opalescenza.

(²) 50 cc. di soluzione $N/_{10}$ d'iposolfito sodico addizionati con poche goccie di soluzione di amido, sono appena colorati in azzurro da 50 cc. di soluzione di iodio $N/_{10}$.

Acido solforico — acidificata con acido nitrico non deve intorbidare per riscaldamento e riposo dopo trattamento con nitrato di bario.

Metalli pesanti — con poche goccie di solfuro ammonico non deve cangiare.

Potassio. — Gr. 1 si scioglie in acqua e la soluzione trattata a b. m. con acido cloridrico fino ad eliminazione dei vapori nitrosi, addizionata quindi di poche goccie di soluzione di cloruro platinico, si porta a secco: il residuo deve sciogliersi completamente in 50 cc d'alcool a 60°.

BICARBONATO SODICO : $NaHCO_3$.

TAVOLETTE CRISTALLINE BIANCHE IN CROSTE OD IN POLVERE.

Preso nella quantità di $^1/_3$ rispetto al carbonato sodico cristallizzato, deve soddisfare alle stesse prove. — Vedi " Carbonato sodico cristallizzato ".

NITROPRUSSIATO SODICO : $Na_2 Fe (CN)_5 NO + 2 H_2O$.

CRISTALLI DI COLORE ROSSO-RUBINO.

Acido solforico. — La soluzione acquosa di 1 gr. in 20 cc. deve essere limpida e trattata con cloruro di bario a caldo non deve intorbidare.

Comunicazioni originali

UNA NUOVA FORMA DI " DIALIZZATORE ".

Nota del dott. **Giuseppe Magri**

letta nella seduta del 30 giugno 1906.

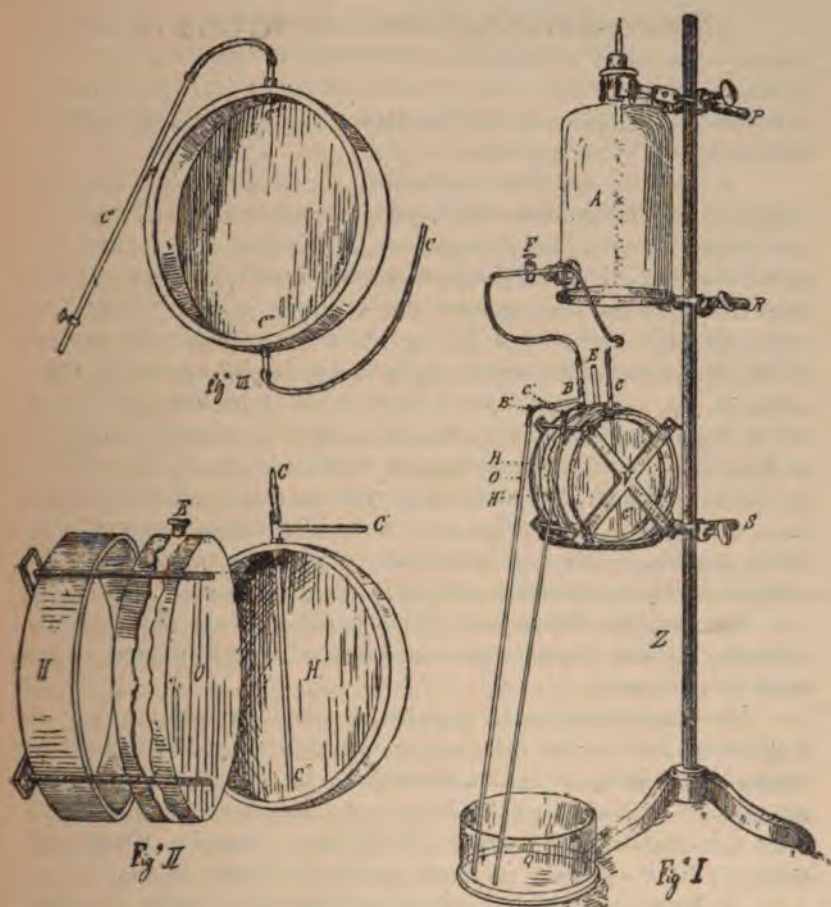
L'apparecchio raffigurato nel disegno qui unito non ha bisogno di lunga spiegazione.

La parte a destra, fig. 1, rappresenta tutto l'insieme, la fig. 2 la parte principale. Il tipo è quello della " forma a tamburo ", con questo, che il tamburo *O*, fig. 1, invece di pescare liberamente in un vaso qualunque, è connesso colle due scatole laterali *H* e *H'* di egual diametro. Tanto l'anello *O* quanto le due scatole *H* e *H'* sono in vetro, e così pure debbonsi costruire di vetro gli attacchi che vanno alle singole parti dell'apparecchio e ad esse adattarsi a smeriglio quando si debbano usare dei solventi e dei liquidi dializzanti che richiedono questa necessità. Per l'acqua ciò non occorre e le giunture possono essere di gomma.

Le due scatole *H* e *H'* vanno a combaciare coi loro bordi spessi con quelli dell'anello *O* cui sono state adattate precedentemente le membrane dializzanti (nel caso comune pergamena vegetale o animale) e rinforzate con tela o delle reti di crine od anche metalliche.

Se i bordi sono bene spianati, all'accostare dei tre pezzi stretti fortemente fra di loro per mezzo del sostegno di ferro munito di viti, l'apparecchio tiene senz'altro; il più delle volte però occorre interporre, fra i bordi, delle guarnizioni o di gomma o di sughero o di altre sostanze inattaccabili dai liquidi che circolano nell'apparato.

Così chiusa, la parte principale dell'apparecchio viene a formare come un cilindro di vetro di un diametro molto grande

rispetto all'altezza, tramezzato dalle due membrane dializzanti. Nel vano O sta il colloide, il quale vi è introdotto per l'apertura E, munita di tappo a smeriglio. In H e H' circola il liquido dializzante. Questo esce dalla boccia A attraverso un rubinetto a

tre vie F e per mezzo dei due cannelli CC'' e BB'' che arrivano sino al fondo delle scatole giunge in H e H' mentre l'eccesso se ne va nel vaso Q per il tubo a T CC' (e BB'), risalendo l'intercapedine che forma il cannello CC'' (e BB'') col tubo a tre vie stesso.

Una disposizione più semplice, che permette il ricambio del liquido, è raffigurata nella fig. 3.

Le dimensioni dell'apparecchio variano a seconda delle quantità dei liquidi da dializzare; io ne ho costruiti di tre grandezze e cioè dei diametri di cm. 30, 10 e 5.

Vantaggi.

1. Grande superficie delle membrane dializzanti: nello stesso tempo estesissima superficie del colloide da dializzare in confronto al suo volume. Di qui uno dei migliori coefficienti perchè il colloide si spogli nel miglior modo e nel più breve tempo dai cristalloidi che contiene.

2. In tutti gli altri dializzatori il colloide rimane in quiete e non viene attraversato dal liquido dializzante. Qua invece, ed è una particolarità del dializzatore, il liquido dializzante può attraversare addirittura le membrane ed il colloide stesso da una parte all'altra del dializzatore. Per ottenere questo effetto occorre una certa pressione del liquido dializzante su di una delle membrane del dializzatore; a tale scopo basta aprire il rubinetto *F*, fig. 1, in modo che il liquido da *A* penetri per *C* in *H'* ma non possa uscire per *C'* essendo stretta la morsetta *C'*. Allora il liquido *sospinto dalla pressione esercitata in A*, è costretto ad attraversare le due membrane per riuscire in *H* e quindi nel vaso *O*, in modo da filtrare attraverso alle membrane e al colloide, aggiungendosi così al processo osmotico un trasporto quasi meccanico degli elettroliti che accompagnano il colloide.

3. Assoluta difesa dei liquidi e del colloide dal contatto coll'aria, ciò che è importantissimo sempre, assolutamente necessario in certi casi.

4. L'apparecchio può servire in modo eccellente per la " elettrodialisi [1] "; in tal caso due elettrodi metallici opportunamente scelti vengon posti a rivestire le faccie interne di *H* e *H'*; un altro vien posto in *O*. I fili di congiunzione escono per i fori delle due scatole e per quello dell'anello e vengon riuniti gli elettrodi in *H* e *H'* con un polo, quello di *O* con l'altro.

5. L'apparecchio può anche servire per liberare da elettroliti dei precipitati che devono esser separati dal contatto coll'aria; in questo caso le reazioni fra le sostanze si determinano nel vano *O*, e talvolta al posto delle membrane si possono porre dei filtri.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.
5 marzo 1905.

---

[1] Tribote H. Crétien, *Comp. Rend.*, fasc. III, (16 genn. 1904), pag. 144.

LA DETERMINAZIONE VOLUMETRICA DEL CADMIO.

Nota del dott. **Guido Ercolini**
letta nella seduta del 1° dicembre 1906.

Per la determinazione volumetrica del cadmio vennero proposti più metodi. La maggior parte di questi si basano sulla precipitazione del cadmio allo stato di solfuro.

Così, secondo Mohr [1], si può trattare il solfuro, ben lavato (ottenuto dalla soluzione di cloruro di cadmio con idrogeno solforato), entro una bottiglia a buona chiusura, con una soluzione di solfato ferrico e con acido solforico, quindi, dopo alcun tempo, determinare, per mezzo di una soluzione titolata di permanganato potassico, la quantità di solfato ferroso formatosi; con facile calcolo si ottiene poi il peso del cadmio cercato.

Berg [2], invece, tratta il solfuro di cadmio ottenuto come Mohr, con acido cloridrico e con conosciuta quantità d'iodio, e, dopo avvenuta reazione, determina l'eccesso d'iodio secondo i soliti procedimenti, ecc.

Altri, come Koninck [3], Fouzes, Carquet [4]..., propongono di partire direttamente da una soluzione titolata di solfuro di sodio e con questa precipitare il cadmio in liquido ammoniacale, servendosi come indicatore, ora delle cartine ai sali basici di piombo, ora della soluzione di nitroprussiato sodico o di cloruro di nichel.

La richiesta di un tempo molto lungo e gli inconvenienti che s'incontrano nella manipolazione dei primi due metodi, la continua variabilità del titolo della soluzione di solfuro di sodio e la difficoltà di cogliere il momento preciso del termine della reazione negli altri procedimenti, sono le cause per le quali questi metodi vengono poco usati nella pratica.

Solo il processo di Gibb [5] è preferito dagli analisti ed è, infatti, l'unico descritto negli ordinari trattati (Fresenius, ecc.). Questo metodo consiste nel precipitare il cadmio dalle sue soluzioni con acido ossalico in presenza di alcool, lasciare depositar

---

(1) Mohr, *Traité d'Anal. Chim.*
(2) *Zeit. f. Analy. Chem.*, XXVI, 23.
(3) Koninck, *Chimie Anal.*
(4) *Bull. Soc. Chim.*, XXIX, 6-36.
(5) *Zeit. f. Analy. Chem.*, VII, 259.

bene, filtrare, lavare con alcool e sciogliere il residuo rimasto sul filtro con acido solforico. Nella soluzione così ottenuta si determina l'acido ossalico col permanganato potassico e quindi, conseguentemente, il cadmio.

Essendomi dovuto servire di questo procedimento ho constatato che anch'esso non è troppo esatto. Si hanno sempre resultati minori del vero, e ne ho trovata con facilità la causa: anche attenendosi strettamente alle condizioni indicate dall'Autore, l'ossalato di cadmio non precipita mai completamente.

Ho rivolto quindi l'attenzione a ricercare un nuovo metodo per la determinazione volumetrica del cadmio, che, oltre a non essere molto complicato, potesse dare dei resultati esatti. Dopo una serie di prove da me fatte, credo, ora, di avere raggiunto lo scopo.

Per procedere col metodo che proporrei, occorre dapprima preparare due soluzioni titolate, una di acido ossalico, l'altra di carbonato potassico. Le concentrazioni più opportune sono:

Soluz. acido ossalico $\frac{N}{10}$ (6,3 °/₀₀)

" carb. potassico $\frac{N}{5}$

E si opera così: venti o trenta cc. della soluzione di carbonato potassico si pongono in un vaso a precipitato, scaldandoli all'ebollizione, poi vi si aggiunge una determinata quantità della soluzione neutra del sale di cadmio da titolare, in modo che, dopo la precipitazione, rimanga un leggero eccesso di carbonato alcalino. In detta operazione va osservato di gettare la soluzione del sale di cadmio in quella del carbonato potassico e non viceversa.

Operando esattamente, in queste condizioni, si può essere sicuri che si forma del carbonato neutro di cadmio [1]. Dopo un po' di tempo si filtra, lavando dapprima con acqua bollente per decantazione, poi nel filtrato, sempre a caldo, si determina l'eccesso di carbonato potassico per mezzo dell'acido ossalico usando come indicatore la fenolftaleina.

Conoscendo, dunque, i centimetri cubici della soluzione di carbonato potassico posti inizialmente nel vaso a precipitato, e quelli rimasti in eccesso dopo avvenuta la nota reazione, si avrà, per differenza, il volume di detta soluzione che ha reagito col

[1] Lefort, *Compt. Rend.*, XXVII, 268.

sale di cadmio. Siccome usando le concentrazioni sopra indicate, 1 cc. di soluzione di carbonato potassico corrisponde a gr. 0,0111 di cadmio, avremo facilmente il peso cercato di quest'ultimo.

Riporto i resultati ottenuti con soluzioni di cloruro di cadmio di diversa concentrazione, adoperando il metodo di Gibb e il nuovo procedimento.

	METODO DI GIBB		NUOVO METODO	
10 cc. di soluzione cont. esattam. cadmio	trovato	su 100 p. di Cd trovato	trovato	su 100 p. di Cd trovato
0,0742	0,0708	95,41	0,0739	99,59
0,1063	0,1040	97,83	0,1060	99,71
0,1252	0,1218	97,28	0,1256	100,31
0,1787	0,1760	98,48	0,1785	99,88

Dai numeri qui riportati risulta senz'altro l'esattezza del metodo proposto, il quale si rende consigliabile anche per la sua semplicità e per la stabilità del titolo delle soluzioni iniziali.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.
15 dicembre 1906.

SULLA RADIOATTIVITÀ DEI FANGHI TERMALI DEPOSITATI DALLE ACQUE DEGLI STABILIMENTI DEI BAGNI DI LUCCA (Toscana).

Nota del dott. **G. Magri**

letta nella seduta del 29 dicembre 1906.

In una prima comunicazione [1] ho messo in evidenza la radioattività dei fanghi depositati dalle sorgenti termali dei Bagni di Lucca. In questa nota riporto i risultati dello studio che avevo intrapreso per stabilire a quale delle sostanze radioattive dovevasi quella attività. Rivolsi questo studio su due punti importanti: 1° separazione in gruppi delle sostanze contenute nel fango; 2° studio fisico dell'emanazione emessa da una soluzione

[1] *Rendic. R. Accad. dei Lincei*, Vol. XV, ser. 5ª, 1° gennaio 1906, fasc. 2°.

del fango comunque ottenuta. Per il primo quesito applicai il metodo sistematico di analisi variamente modificato ove l'occorrenza si fece sentire; pel secondo i metodi generali di ricerca suggeriti dal Soddy (1).

Per le determinazioni di radioattività indotta mi valsi dell'elettroscopio descritto nella nota precedente; per le ricerche sulle sostanze solide mi servì la forma I, per le altre adottai un dispersore cilindrico alto mm. 70 e del diametro di mm. 44 posto entro la campana alta mm. 99 e del diametro di mm. 140. Il fango da me adoperato in queste ricerche è un misto dei fanghi delle diverse sorgenti. Asciugato e seccato, liberato con staccio dai pezzi più grossi di roccia, pesava 1600 grammi. Di questo, ne fu prelevato un campione di assieme, di 200 grammi, ed altri 300 furono sciolti la metà in acqua regia, l'altra in acido solforico diluito, per lo studio dell'emanazione.

Il rimanente servì per la separazione in gruppi.

In un quadro riporto indicate le sostanze separate dal fango, il loro peso, la quantità per mille, la quantità adoperata per le ricerche all'elettroscopio e l'attività loro.

Come confronto serva la dispersione di 1600 Volta all'ora, data da 2 decigr. di Pechblenda.

Osservando la tabella si può vedere a colpo d'occhio la qualità e l'approssimativa quantità delle sostanze contenute nel fango, ma più di tutto riguardando la dispersione di ciascun gruppo, salta evidente all'occhio che l'attività si è concentrata spiccatamente nei solfuri, rimanendo ancora forte nel precipitato del III gruppo ed apprezzabile nei solfati pesanti (2).

Se una conclusione si dovesse trarre riguardando i gruppi separati e le loro attività rispetto alle proprietà chimiche degli elementi radioattivi sino ad ora più noti, si dovrebbe ammettere nel fango la presenza di tre o quattro elementi.

1° Nel II gruppo il *Polonio* della signora Curie (3) o il Radio-tellurio di Markwald (4) o il Radio-piombo di Elster e Geitel (5) di Giesel (6) e Hofmann e Strauss (7) che precipitano con i solfuri del II gruppo;

---

(1) Radio-activity. London Electrician series 1904.

(2) Non tengo conto del residuo inattaccato dall'acqua regia il quale è ancora attivo, probabilmente perchè non liberato del tutto dal ferro che conteneva.

(3) P. e S. Curie, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, pag. 175.

(4) Markwald, *Chem. Ber.*, 1902, t. XXXV e 1903, t. XXXVI.

(5) Elster e Geitel, *Wied. An.*, 1899, t. LXIX, pag. 33.

(6) Giesel, *Chem. Ber.*, 1901, t. XXXIV, pag. 3569 e 3775.

(7) Hofmann e Strauss, *Chem. Ber.*, 1900, t. XXXIII, pag. 3126; 1901, t. XXXIV, pag. 3055; 1902, t. XXXV, pag. 1453.

SOSTANZA	Quantità separata da gr. 1173,5 di fango	Quantità separata dal fango ‰	Quantità adoprata per le ricerche all'elettroscopio	Dispersione in Volta all'ora
Campione complessivo del fango	—	—	gr. 5	338,4
Residuo inattaccato dall'acqua regia ($Si O^2$)	gr. 750	gr. 639,08	gr. 5	23,7
Residuo dalla riduzione con SO^2 (contenente $Ba SO^4$, $SrSO^4$, $CaSO^4$)	" 85	" 72,44	" 5	6,5
Solfuri (II gruppo) contenenti solfuro d'arsenico e tracce solfuro di Pb	" 19	" 16,19	" 5	943,1
Residuo dall'ossidazione con cloro contenente solfato calcico + silice	" 8	" 6,82	" 5	10,1
Precipitato del III gruppo contenente Fe. Al. Mn. (Fosfati e silice gelatinosa)	" 280	" 238,6	" 5	340,0
Residuo dalla calcinazione per il IV gruppo contenente silice ($Ca SO^4$ traccie)	" 20	" 17,05	" 5	inattivo
Precipitato del III gruppo bis (Mn e traccie di Fe)	" 3	" 2,56	" 3	"
Precipitato del IV gruppo contenente manganese	" 0,5	" 0,43	" 0,5	"
Precipitato del V gruppo contenente carbonato calcico . . .	" 5	" 4,27	" 5	"
Residuo dei sali di Mg. Na. K.	" 3	" 2,56	" 3	"
Gr.	1173,5	1000,00		

2° Nel II gruppo o l'Attinio o il Torio od entrambi;

3° Nei solfati pesanti il Radio.

Queste considerazioni che sono di un interesse affatto particolare meritavano una conferma la quale infatti ho potuto ottenere dallo studio dell'emanazione delle soluzioni del fango:

1° L'aria che sovrasta ad una soluzione dei fanghi in acqua regia lasciata a sè per dieci minuti primi ha un potere dispersivo sull'elettroscopio (Volta all'ora 19,5).

2° Togliendo via dalla campana il gas contenente l'emanazione, la velocità di dispersione decresce rapidamente e si riduce in pochi minuti ad un valore così piccolo da non essere più misurabile.

3° Dopo di aver lasciato il gas prima in un gasometro per dieci minuti primi, quindi nella campana dell'elettroscopio per trenta primi e dopo di averlo completamente scacciato si osserva che la sua presenza ha determinato una sensibile radioattività indotta (13 Volta all'ora).

4° Porzioni del gas raccolte entro un gasometro e prese alla distanza di quattro in quattro giorni hanno mostrato che il potere scaricante dell'elettroscopio si riduce a metà del suo valore dopo quattro giorni appunto (da Volta all'ora 19,44 a 9,69).

Da tutto ciò si può ritenere accertata nei fanghi l'esistenza del radio.

5° Tirando fuori il gas da una bottiglia contenente una soluzione solforica dei fanghi e raccogliendo l'emanazione fresca dopo pochi minuti, poi lasciando questa a sè per un minuto in un gasometro e ponendola quindi nella campana dell'elettroscopio si osserva che il gas è ancora attivo (Volta all'ora 19,8).

6° Se si carica negativamente per un'ora ad alto potenziale il dispersore dell'elettroscopio, sia in una campana ove circola l'emanazione, sia anche direttamente nel vaso che contiene la soluzione o semplicemente del fango asciutto, e si esamina all'elettroscopio dopo 5 o 6 ore da quando fu tolto dal recipiente, l'attività che presenta, si riduce ad una metà in 11 ore e persiste ancora dopo due giorni (da Volta all'ora 9,4 a 4,2 a 1,08).

Da tutto ciò si può concludere per la presenza del Torio.

Devo aggiungere un'osservazione importante:

L'emanazione delle soluzioni del fango presenta una debole attività in confronto alla dispersione determinata direttamente dal fango asciutto, e sembra anche che le soluzioni cloroidriche siano un po' meno attive delle solforiche.

Per quanto sieno piccoli i valori della dispersione, pure i resultati da me ottenuti sono sicuri perchè l'apparecchio di cui

mi sono servito poteva apprezzare anche dispersioni molto minori, cioè di 2 Volta all'ora.

CONCLUSIONI.

L'analisi da me eseguita ha fatto conoscere che il fango ha una composizione molto complessa. L'esame all'elettroscopio dei gruppi separati dal fango ha dimostrato in esso la presenza di diverse sostanze radioattive ed i saggi fisici sull'emanazione sono andati in accordo con le proprietà chimiche dei gruppi, confermando la presenza del Radio e del Torio.

La debole attività dell'emanazione non permette per altro di concludere per la presenza o assenza dell'Attinio, e rimane in discussione a quale elemento sia dovuta la forte dispersione dei solfuri.

Ma poichè la separazione ha così ben corrisposto colle altre proprietà fisiche dell'emanazione complessiva del fango per due gruppi, mi credo autorizzato a ritenere che anche nel gruppo dei solfuri vi sia un altro elemento, che potrebbe essere il Polonio, o uno degli altri sottoprodotti del Radio [1].

Novembre 1906. — Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

SULLA ELETTROLISI DEGLI STANNATI E DEI BORATI

di A. Coppadoro.

PRIMA COMUNICAZIONE
letta nella seduta del 29 dicembre 1906.

Per mezzo dell'elettrolisi di alcuni sali ossigenati, è possibile in condizioni opportune la formazione di nuovi tipi di sali, per effetto dell'unione di due anioni all'atto della loro scarica. Così dall'elettrolisi di soluzioni concentrate e fredde di solfati alcalini con forte densità di corrente all'anodo si ottengono i persolfati, e dall'elettrolisi di soluzioni di carbonati alcalini, in condizioni analoghe si ottengono i percarbonati [2]; i primi $X_2 S_2 O_8$ in

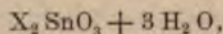
---

(1) F. SODDY, Stato attuale della radioattività. *Le Radium*, III, N. 7, giugno, 1906.

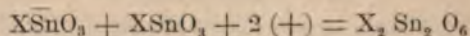
(2) E. I. CONSTAM e A. von HANSEN, *Zeit. für Elektroch.*, III, 137, 1896-97 e A. von HANSEN, Id., pag. 445.

seguito all'unione di due anioni $X\bar{SO}_4$, i secondi $X_2C_2O_6$ per l'unione di due anioni $X\bar{CO}_3$ (X indica un metallo monovalente).

Considerando gli altri elementi che insieme al carbonio appartengono al IV Gruppo della classificazione di Mendeleieff, sembrò interessante vedere se anche per qualcuno di essi fosse possibile ottenere persali del tipo sopradescritto. Lo stagno dà gli stannati alcalini molto solubili in acqua, e la esistenza di un'anidride perstannica SnO_3 e relativo acido $H_2Sn_2O_7$, ottenuto per azione del perossido di bario sopra una soluzione acquosa satura di cloruro stannoso [1], e quella di un acido $HSnO_4$ e dei perstannati alcalini relativi, ottenuti per azione dell'acqua ossigenata sopra l'acido stannico e sopra gli stannati [2], farebbe supporre la possibilità della formazione di sali perossigenati anche dello stagno. È necessario però tener conto della costituzione degli stannati, quale apparisce dalle ricerche di Bellucci e Parravano [3], i quali dimostrano errata la formula:

$$X_2SnO_3 + 3H_2O,$$

la quale ammette che una molecola di stannato sia unita a tre molecole di acqua di cristallizzazione; queste molecole di acqua devono essere ritenute come intima parte della molecola, a cui si deve quindi attribuire la costituzione $[Sn(OH)_6]X_2$.

Secondo quest'ultima formula gli anioni del sale in soluzione diluita dovrebbero essere $\bar{Sn}(\bar{OH})_6$, mentre secondo la formula precedentemente ammessa sarebbero $\bar{Sn}\,\bar{O}_3$. In soluzione concentrata, se la molecola fosse X_2SnO_3 si dovrebbero avere gli ioni $\overset{+}{X}$ e $X\bar{Sn}O_3$, e in seguito all'elettrolisi sarebbe possibile che due anioni riunendosi insieme all'atto della scarica dessero:

$$X\bar{Sn}O_3 + XSnO_3 + 2(+) = X_2Sn_2O_6$$

cioè un sale analogo al percarbonato.

Tenendo conto invece della costituzione $[Sn(OH)_6]X_2$ non è possibile fare previsioni mancando elementi di confronto in proposito.

---

[1] SPRING, *Chem. C. Blatt.*, 1, 340, 1889, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 180, DAMMER, *Anorg. Ch.*, Vol. II, 1, pag. 657.

[2] TANATAR, *Berichte*, 38. 1184, 1905.

[3] *Gazz. Chim. It.*, XXXV, I, 241, 1905.

Elettrolisi degli stannati alcalini.

Gli stannati di sodio e di potassio furono preparati secondo il metodo di Fremy e Marignac fondendo l'acido metastannico, ottenuto per azione dell'acido nitrico sullo stagno, con eccesso di potassa o soda caustica, e purificati come consigliano Bellucci e Parravano ([1]).

Esperienza I. — Fu fatta l'elettrolisi di una soluzione di *stannato potassico* contenente 75 gr. di sale in 100 cc. di soluzione, posta in un bicchiere immerso in una miscela frigorifera. Lo spazio esterno anodico era separato dal catodico per mezzo di un diaframma poroso Puckall.

Anolito = 80 cc. Catolito = 50 cc.

L'anodo era un filo di platino lungo cm. 11,5 e del diametro di mm. 0,5, cioè della superficie di 1,72 cm².

Il catodo era costituito da una lamina di platino della superficie di 12 cm².

$I = 0,6$ Amp. $D_A = 35$ Amp. p. dm².

Temperatura fra — 8° e — 9°.

Dopo un quarto d'ora dal passaggio della corrente l'intensità andò diminuendo in causa di una sostanza solida che si depose sull'anodo, finchè la corrente cessò quasi del tutto.

Nell'anolito non si riscontrò la presenza di nessuna sostanza ossidante: infatti 10 cc. di esso, acidificati con acido solforico diluito non decolorarono nemmeno una goccia di permanganato $\frac{1}{10}$ nor. (reazione dell'acqua ossigenata e dei perossidi), nè ossidarono affatto una soluzione $\frac{1}{10}$ nor. di solfato ferroso ammonico.

A questa esperienza preliminare ne seguirono alcune condotte in modo più completo, le quali furono eseguite tenendo l'elettrolito in un cilindro di vetro chiuso con un tappo di gomma, in modo da raccogliere separatamente e misurare l'ossigeno e l'idrogeno svolti ai due elettrodi, separati dal diaframma poroso.

Esperienza II. — Soluzione precedente.

Anolito = cc. 45. Catolito = cc. 70.

([1]) Loco citato, pag. 351.

Anodo, superficie = 1,72 cm^2.
Catodo, superficie = 12 cm^2.
Temperatura del miscuglio frigorifero = — 20°.

Tempo in minuti	Durata prelevamento gas	I Ampères	H cc.	O cc.	O calc. = ½ H
0	7	0,75	44,6	22,2	22,3
7		—			
20	10	0,45	19,1	9,6	9,55
30		0,10			

La densità di corrente all'anodo varia fra 43 e 6 Amp. per dm^2., in causa della diminuzione di intensità prodotta dal deposito che si osserva sull'anodo. La concordanza perfetta fra l'ossigeno trovato e quello calcolato dall'idrogeno catodico mostra che non è avvenuta nessuna ossidazione nel liquido anodico. Ciò è confermato anche dalla

Esperienza III. — Anodo; filo di platino della superficie di 1,57 cm^2.

Catodo; lamina di platino della superficie di 2 cm^2.

La soluzione fu ottenuta sciogliendo gr. 70 di stannato potassico in 80 cc. di acqua.

Anolito = 58 cc.

Catolito = 8 cc.

Durante l'elettrolisi l'intensità andava ogni qual tratto diminuendo in seguito al deposito sull'anodo: dopo aver levato questo deposito l'elettrolisi continuava.

D_A variò fra 100 Amp. e 33 Amp. per dm^2. In circuito era inserito anche un voltametro a gas tonante, il quale veniva raccolto contemporaneamente all'idrogeno e all'ossigeno. La temperatura del bagno esterno variò fra — 17° e — 4°. (Vedi *Prospetto* qui contro).

L'ossigeno che si svolge è uguale al teorico. Nell'anolito non si nota la presenza di sostanze ossidanti, nè col permanganato, nè col solfato ferroso.

La sostanza bianca che si depone intorno all'anodo, e che fa diminuire l'intensità della corrente è acido stannico H_4SnO_4. Difatti tale sostanza lavata con acqua, con alcool e lasciata seccare su piastra porosa all'aria, diede all'analisi i seguenti risultati:

trovato	SnO_2 = 80,81	Perdita per calcinazione = 18,68
calcol.° per H_4SnO_4	" = 80,65	H_2O = 19,35

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	I Amp.	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. = 1/2 H
0						
		1,5				
2	5	0,5	45,0	29,8	15,0	14,9
7						
37		1,3				
38	5	1,0	64,4	43,0	21,4	21,5
43						
54	5	1,05	55,5	37,0	18,6	18,5
59		0,9				
75		1,0				
76	5	0,95	49,2	32,8	16,5	16,4
81		0,90				

L'ossido di stagno fu determinato trattando la sostanza con acido solforico concentrato, e riscaldando fino a evaporazione completa di questo, indi calcinando: nel caso della presenza di alcali si avrebbe un miscuglio di $SnO_2 + K_2 SO_4$; trattando con acqua e filtrando sul filtro rimane l'SnO_2.

Al catodo si depone stagno spugnoso.

Si può quindi concludere che elettroliticamente il perstannato in queste condizioni non si è formato. Ciò si può spiegare sia ammettendo che gli anioni $\overline{KSnO_3}$ non si sieno fra loro uniti a due a due, o che gli anioni esistenti non abbiano questa costituzione: e ciò potrebbe confermare l'esistenza degli anioni $\overline{Sn}(\overline{OH})_6$, o $Sn(OH)_6 X$ in soluzione concentrata, ammessi da Bellucci e Parravano.

È noto dalle ricerche di Skirrow (1) come le ossidazioni elettrolitiche vengano facilitate dalla presenza di ioni fluoro. La causa di ciò, secondo questo autore, sta nel fatto che il fluoro, che si mette in libertà all'anodo in seguito all'elettrolisi, avendo un potenziale di scarica superiore a quello dell'ione ossidrile decompone l'acqua mettendo in libertà ossigeno, il quale, trovandosi a un potenziale più elevato di quello che abbia normalmente, avrà un potere ossidante più forte, essendo l'azione ossidante dell'ossigeno dipendente dal potenziale al quale esso si scarica.

(1) *Zeit. für anorg. Ch.*, 33, 25, 1904.

L'ossidazione sarebbe cioè un'azione secondaria dipendente dalla scarica degli ioni fluoro.

E. Müller [1] invece non ritiene questo fatto dipendente da un'azione specifica dell'ione fluoro, cioè è del parere che l'ione fluoro non partecipi all'ossidazione, ma semplicemente innalzi il limite concesso al potenziale anodico per lo sviluppo dell'ossigeno, o in altre parole innalzi la sopratensione anodica all'elettrodo; la quale di per sè stessa agisce aumentando l'ossidazione [2]. Ciò che in ogni modo è provato è che la presenza di ioni fluoro favorisce le ossidazioni elettrolitiche, come anche recentemente M. G. Levi ha mostrato [3].

Per vedere se l'aggiunta di ioni fluoro avesse una influenza sulla ossidazione elettrolitica degli stannati, feci alcune esperienze elettrolizzando soluzioni di stannati alcalini con aggiunta di fluoruri alcalini. Tali esperienze furono eseguite nello stesso apparecchio, che servì per le precedenti, paraffinandolo internamente.

Esperienza IV. — A una soluzione ottenuta sciogliendo 20 gr. di *stannato sodico* in 60 cc. di acqua furono aggiunti gr. 0,5 di *fluoruro sodico*.

Superficie anodica = 0,7 cm^2.

I = 1 Amp. D_A = 140 Amp. per dm^2.

Temperatura bagno esterno da — 5° a — 2°.

Tempo in minuti	Durata prelev. gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. = ½ H	Diff.	Rend. corr.
0 – 6	6	70,4	47,0	22,2	23,5	1,3	5,44
19 – 24	5	59,2	39,6	18,3	19,8	1,5	7,57
36 – 41	5	59,0	39,3	18,5	19,6	1,1	6,61
44	—	—	—	—	—	—	—

L'intensità della corrente rimase sempre costante, perchè sull'anodo non andò depositandosi l'acido stannico, che si depo-

[1] *Zeit. für Elektroch.*, 10, pag. 755 e pag. 781, 1904.
[2] Id., 10, 49, 1904.
[3] *Chem. Zeit.*, 30, 458, 1906, 1° sem.

sitava senza la presenza del fluoruro. Ha luogo una ossidazione, rispetto alla quale il rendimento medio di corrente dall'analisi dei gas è del 6,2 %.

L'anolito anche dopo l'elettrolisi era rimasto limpido. L'analisi eseguita acidificando con H_2SO_4 diluito e titolando con $KMnO_4 \frac{1}{10}$ nor. diede:

$$10 \text{ cc.} = 3{,}9 \text{ cc. } KMnO_4 \frac{1}{10} \text{ nor.}$$

Essendo il volume dell'anolito = 50 cc., si ha che:

Oatt. totale = gr. 0,0156

AH = 0,733   Oatt. teorico = gr. 0,2287, quindi:

Rend. corr. = 6,8 %

che corrisponde a quello dedotto dall'analisi dei gas. Quindi in seguito all'ossidazione si è formata una sostanza ossidante del tipo acqua ossigenata.

Sarebbe stato interessante ripetere l'esperienza aumentando la quantità di fluoruro alcalino, ma in soluzione di stannato sodico esso è poco solubile, sì che la soluzione precedente era quasi satura.

Esperienza V. — 30 gr. stannato sodico furono sciolti in 70 cc. di acqua: alla soluzione fu aggiunto 1 gr. NaF, il quale non si sciolse tutto. Fu quindi sottoposta all'elettrolisi la soluzione filtrata, la quale era satura rispetto al fluoruro.

Temperatura bagno esterno fra — 10° e — 4°.

D_A variò fra 200 e 30 Amp. per dm². (Vedi *Prospetto* pagina seguente).

L'intensità andava diminuendo per incrostazione sull'anodo: tolta tale incrostazione (probabilmente anche qui dovuta all'H_4SnO_4) l'elettrolisi procedeva di nuovo.

Anche in questo caso si ha una discreta ossidazione.

Lo stesso si osserva collo stannato potassico, a cui sia aggiunto fluoruro potassico.

Esperienza VI. — 20 gr. di *stannato pota[illegible]o* sciolti in 60 cc. d'acqua + gr. 0,5 KF.

I = 1 Amp. D_A = 140 Amp. per dm².

Temperatura bagno esterno fra — 16° e — 6°.

L'anodo rimase libero da incrostazioni. (Vedi *Prospetto* pagina 219).

$$\text{Anolito} = 50 \text{ cc.} = 29{,}4 \text{ cc. } KMnO_4 \frac{1}{10} \text{ nor.} = \text{Oatt. gr. } 0{,}0235$$

AH = 1,5   Oatt. teor. = gr. 0,4466

Tempo in minuti	Durata prelev. gas	I Amp.	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. $= \frac{1}{2}$ H	Diff.	Rend. corr.
0		1,5						
2	5		91,5	61,0	27,3	30,5	3,2	10,47
7								
15	5	1,5	88,7	59,0	27,8	29,5	1,7	5,76
20		0,35						
25		1,5						
sospeso								
25								
28	5		92,0	61,2	27,4	30,6	3,2	10,45
32								
44		1,5						
47		0,5						
49		0,2						
56		0,1						

Rend. corr. = 5,20 %
il quale concorda sufficientemente con quello dato dall'analisi dei gas.

Durante queste elettrolisi non si nota mai svolgimento di ozono, il quale si produce ogni qualvolta il fluoro agisce sull'acqua [1], o quando si fa l'elettrolisi di fluoruri alcalini in soluzioni alcaline [2].

Come si può spiegare la formazione di questa sostanza ossidante? Potrebbe venire il dubbio che essa dipendesse dall'azione degli ioni fluoro sull'alcali libero esistente in grande quantità, per idrolisi, nelle soluzioni degli stannati.

Ma ipofluoriti e fluorati (che non sono neppure conosciuti) non furono ottenuti nemmeno per elettrolisi di soluzioni di alcali caustici in presenza di fluoruri [3], e poi essi non sarebbero composti appartenenti al tipo acqua ossigenata, come la sostanza ossidante, che rimane in soluzione. Rimarrebbe l'ipotesi della

(1) MOISSAN, C. R., 128, 1543, 1899.
(2) PAULI, *Zeit. für Elektroch.*, III, 478, 1896-97. — E. B. R. PRIDEAUX, *Zeit. für Elektroch.*, XII, 691, 1906.
(3) PAULI, loc. cit.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	H cc.	O cc.	O calc. = $^1/_2$ H	Diff.	Rend. corr.
0						
21 26	5	43,6	20,7	21,8	1,1	5,05
35 40	5	46,6	22,1	23,3	1,2	5,10
52 56	4	37,2	17,7	18,6	0,9	4,84
64 70	6	56,7	27,1	28,4	1,3	4,57
78 83	5	45,4	22,0	22,7	0,7	3,06
86 90	4	36,5	17,6	18,25	0,65	3,57

formazione di perossido alcalino e corrispondente acqua ossigenata; ma anch'essa è da escludersi e per le già citate ricerche di Pauli, e in seguito alle esperienze seguenti, nelle quali fu fatta l'elettrolisi di idrato sodico in presenza di fluoruro. Si osserva soltanto un forte sviluppo di ozono.

Esperienza VII. — NaOH 16 nor. satura di NaF.
(Il NaF è poco solubile in soluzione fortemente alcalina).
I = 1,5 Amp. D_A = 200 Amp. p. dm^2.
Temperatura bagno esterno da — 15° a — 9°.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. = $^1/_2$ H	Diff.
0						
5 10	5	92,2	61,5	30,7	30,7	0
20 25	5	91,6	61,0	30,4	30,5	0,1
31 36 $^1/_2$	5 $^1/_2$	99,5	66,3	33,0	33,1	0,1

Esperienza VIII. — NaOH 5 nor. satura di NaF.

(In questa soluzione il fluoruro sodico è in quantità maggiore che nella precedente).

I = 1,5 Amp. D_A = 200 Amp. per dm^2.

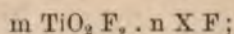
Temperatura del bagno esterno da — 15° a — 10°.

Tempo in minuti	Durata raccolta gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. = ½ H	Diff.
1 6	5	92,0	61,5	28,7	30,7	2,0
23 28 ¼	5 ¼	93,6	62,5	30,8	31,2	0,4
34 38	4	71,3	57,6	23,2	23,8	0,6
65	—	—	—	—	—	—

La differenza dipende quasi unicamente dalla formazione di ozono, che si riscontra in quantità notevoli: se si titola l'anolito dopo l'elettrolisi si trova che:
Anolito = 60 cc. = 1,2 cc. $KMnO_4$ 10 nor. = gr. 0,00096 Oatt. mentre Oatt. teorico per 1,7 AH = gr. 0,5096, cioè un rendimento di corrente di nemmeno il 0,2 %, trascurabile in confronto di quello che si ha cogli stannati.

Il prodotto contenente l'ossigeno attivo e che rimane nella soluzione anodica in seguito all'elettrolisi degli stannati è quindi unicamente un prodotto derivato dagli stannati stessi. Esso è certamente un perstannato: o del tipo $X\ SnO_4 . 2\,H_2O$, come quelli preparati da Tanatar [1] per azione dell'acqua ossigenata sugli stannati o di tipo analogo.

Una supposizione che si potrebbe fare sarebbe quella che avesse luogo la formazione di un fluossiperstannato analogo ai fluossipertitanati studiati da Piccini [2], e che si fanno derivare dal perossido di titanio TiO_3 in cui una parte dell'ossigeno sia sostituita dal fluoro:

$$m\,TiO_2\,F_2 . n\,X\,F\,;$$

si potrebbe ammettere cioè la formazione di un fluossiperstannato $m\,SnO_2 . n\,X\,F$, derivato dal perossido di stagno SnO_3, che

(1) *Berichte*, 38, 1184, 1905.

(2) *Gazz. Chim. It.*, XIV, 38. *C. R.*, 97, 1064, Atti R. Acc. Lincei, 1885.

è conosciuto. Ma benchè questa ipotesi non possa essere messa *a priori* da parte, essa non sembra molto attendibile se si pensa che in altri casi analoghi, come, per es., nella formazione dei periodati [1] e dei persolfati [2] la presenza dei fluoruri, cioè degli ioni fluoro, aumenta l'ossidazione non perchè essi entrino in reazione, ma semplicemente perchè aumentano la sopratensione all'anodo. Alcune esperienze, che sono in corso, sopra la tensione anodica durante le elettrolisi degli stannati permetteranno di chiarire tale questione.

Elettrolisi dei borati alcalini.

Analogamente agli stannati si comportano i borati alcalini nelle elettrolisi; cioè essi non dànno origine a sali perossigenati; lo dimostrarono Constam e Bennett [4], contrariamente a quanto asseriva Tanatar [3]. Una semplice esperienza del resto lo conferma.

Esperienza IX. — Elettrolisi dell'ortoborato sodico.
Gr. 60 di borace + gr. 12 NaOH furono sciolti in 180 cc. H_2O.
Anodo = filo di platino della superficie di cm.^{2} 1,72.
Catodo = lamina di platino della superficie di cm^2 12.
I = 1,15 Amp. D_A = 66 Amp. per dm^2.
Temperatura bagno esterno = — 15°.
Anolito = 50 cc.

Tempo in minuti	Durata raccolta gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O teor. = ½ H
5 / 10	5	65,9	43,9	21,8	21,9
40 / 45	5	61,0	40,6	20,5	20,3

La soluzione anodica, dopo l'elettrolisi, acidificata con H_2SO_4 diluito non scolora neppure una goccia di $KMnO_4$ $\frac{1}{10}$ nor.

(1) *Zeit. für Elektroch.*, 10, 758, 1904.
(2) *Zeit. für Elektroch.*, 10, 776, 1904.
(3) *Zeit. für anorg. Ch.*, 25, 265, 1900 e 26, 451, 1901.
(4) *Zeit. für phys. Ch.*, XXVI, 133, 1898; XXIX, 161, 1899. — *Zeit. für anorg. Ch.*, 26, 845, 1901.

Esperienza X. — Elettrolisi del tetraborato sodico.
Gr. 35 di borace sciolti in 800 cc. di acqua.
Anolito = 75 cc.
I = 1,15 Amp. D_A = 66 Amp. per dm².
Temperatura bagno esterno = — 8°.

Tempo in minuti	Durata raccolta gas	Gas tonante	H cc.	O cc.	O teor. = ½ H
10 / 15	5	69,5	46,6	23,5	23,3
30 / 35	5	65,6	43,6	21,8	21,8
60 / 65	5	64,7	43,2	21,5	21,6
120	—	—	—	—	—

Anche qui nel liquido anodico dopo due ore d'elettrolisi non si trova nessuna sostanza ossidante.

Era interessante osservare se l'analogia cogli stannati si manifestasse anche nel dar luogo a formazione di persale, quando l'elettrolisi fosse eseguita in presenza di ioni fluoro. Fu quindi rifatta un'esperienza aggiungendo all'ortoborato sodico del fluoruro sodico.

Esperienza XI. — Elettrolisi di $Na_3 BO_3 + NaF$.

A una soluzione contenente in 140 cc. gr. 31,5 di NaOH e gr. 30 di borace fu aggiunto 1 gr. di NaF, il quale però non si sciolse completamente. Perciò la soluzione fu filtrata.
Anolito = 49 cc.
I = 1,5 Amp. D_A = 200 Amp. per dm².

Temperatura bagno esterno da — 10° a — 2°. (Vedi *Prospetto* pagina qui contro).

L'ossigeno che si svolge è inferiore al calcolato perchè esso contiene notevoli quantità di ozono. Nell'anolito non si riscontra che una traccia di sostanza ossidante.

Si può quindi escludere la formazione elettrolitica dei perborati con o senza presenza di fluoruri alcalini.

In altri sali alcalini degli acidi titanico, silicico e analoghi, mi riserbo di eseguire ricerche nello stesso senso, per studiare il loro comportamento elettrolitico.

Tempo in minuti	Durata raccolta gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. = $\frac{1}{2}$ H	Diff.
5 10	5	86,9	58,0	28,7	29,0	0,3
20 25	5	90,2	60,2	29,2	30,1	0,9
40 45 $\frac{1}{4}$	5 $\frac{1}{4}$	94,5	63,0	31,0	31,5	0,5
60 66	6	—	71,0	34,9	35,5	0,6
100	—	—	—	—	—	—

Istituto di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore.
Milano, dicembre 1906.

PICCOLE COMUNICAZIONI

Sull'analisi di miscele di solfiti e iposolfiti e solfuri. — Industrialmente può capitare di dover analizzare miscugli che contengono i prodotti sopra menzionati ed io ho avuto più d'una volta occasione di occuparmi di tali analisi

Partendo da prodotti puri e separatamente dosati di cui feci soluzioni miste, io potei stabilire la via da preferirsi per tali determinazioni.

Indicherò dapprima il caso in cui si tratti di solfito misto a iposolfito senza solfuro. Se si tratta di un prodotto solido bisogna sciogilerlo in acqua distillata bollita per evitare qualunque ossidazione del solfito.

Nella soluzione mediante una soluzione titolata di iodio si determina l'azione riduttrice complessiva. Poi si precipita il solfito con un eccesso di cloruro di calcio, si porta a volume e si preleva una parte aliquota del liquido limpido e si determina ancora il volume di soluzione titolata di iodio ridotto.

La differenza fra i due volumi dà la quantità di solfito. Ma qui si fa un errore dovuto al fatto che il solfito di calcio non è completamente insolubile.

Io ho stabilito che la solubilità del solfito di calcio alla temperatura ordinaria è di 1,8 %, ed ho pure constatato che questa solubilità non è influenzata dalla presenza d'iposolfito. Questo metodo rapido è sufficientemente esatto pei bisogni della pratica. Tuttavia volendo una maggior esattezza si può determinare la quantità di solfo che si precipita riscaldando la soluzione con acido cloridrico. Quando il solfo si è agglomerato si filtra sopra un filtro tarato, si lava, si secca e si pesa. Conviene però dopo la pesata staccare il solfo dal filtro, polverizzarlo e dopo ripesato seccarlo ancora su vetro d'orologio. In queste condizioni l'essiccazione avviene in modo più perfetto che non allo stato agglomerato. Esperimentato coll'iposolfito puro ho constatato che i risultati sono esatti.

Quando si ha in presenza anche del solfuro, allora io aggiungo alla soluzione dei tre corpi un eccesso di soluzione di acetato di cadmio, un po' d'acetato d'ammonio e acidifico con acido acetico.

In queste condizioni precipita del solfuro di cadmio che raccolgo sopra un filtro tarato od un doppio filtro fatto con due filtri di ugual peso e dopo lavaggio con acqua calda secco e peso.

Ho constatato che in queste condizioni non precipita per lo meno nel tempo che dura l'operazione del solfo dell'iposolfito; ciò perchè, come risulta da mie esperienze, l'acido acetico in presenza d'acetato d'ammonio non decompone a freddo l'iposolfito. Del resto se si avesse dubbi che un po' di solfo fosse precipitato col solfuro di cadmio si può lavare quest'ultimo con un po' di solfuro di carbonio prima di pesarlo.

La determinazione del peso di solfo che si precipita da una mescolanza di solfiti, iposolfiti e solfuri non può dare alcuna indicazione, sia perchè i solfuri alcalini o terroso alcalini non sono mai completamente monosolfuri, sia perchè per azione di H_2S sopra SO_2 si forma solfo.

In questo caso si può ricorrere al dosamento complessivo dei tre prodotti con soluzione titolata di iodio, precipitare poi in altra porzione il solfito di calcio e dosare insieme solfuro e iposolfito sempre coll'iodio. Si terrà conto dell'errore dovuto alla solubilità del solfito di calcio.

Volendo una maggiore esattezza ho constatato che si può ricorrere all'ossido di rame precipitato a caldo e lavato, ma non seccato nè calcinato. Questo messo a contatto della soluzione mista di solfito, iposolfito o solfuro si appropria anche a freddo di tutto l'acido solfidrico e si può allora nel liquido filtrato dosare solfito e iposolfito come già detto.

Determinazione del cloro attivo degli ipocloriti. — Il metodo più facile e pratico per la determinazione del cloro attivo negli ipocloriti del commercio (ipoclorito di calcio o cloruro decolorante e ipoclorito di soda od acqua di Javelle) consiste nel determinare la quantità di iodio spostato da questi corpi. Però a questo metodo molti preferiscono quello di Penot basato sull'impiego dell'acido arsenioso benchè non

altrettanto comodo, pel fatto che si attribuisce da molti un'inesattezza al metodo iodometrico. Io ho infatti notato che procedendo nel modo solitamente consigliato, cioè aggiungendo ioduro di potassio in eccesso alla soluzione di ipoclorito e quindi acidificando con acido cloridrico per rendere completa la reazione, si hanno due cause d'errore:

1° Se vi è presente di clorato anche questo può parzialmente agire.

2° Quando si aggiunge la soluzione titolata d'iposolfito per determinare l'eccesso di iodio la presenza di una quantità troppo forte di acido cloridrico può produrre errori.

Ho notato che queste cause d'errore si tolgono perfettamente usando l'acido acetico per acidificare la soluzione d'ipoclorito dopo l'aggiunta dell'ioduro di potassio.

Determinazione per combustione del carbonio grafitico nelle ghise. — La determinazione esatta del carbonio grafitico nelle ghise può farsi solo per combustione dopo trattamento della ghisa con acido cloridrico. Il residuo costituito da carbonio grafitico e silice viene raccolto sopra amianto, lavato bene con acido cloridrico e acqua bollente, eliminando perfettamente ogni traccia di sale ferrico e di cloro, eppoi si procede alla combustione.

Per tale scopo alcuni si servono di un liquido di gran potere ossidante come è una soluzione concentrata di acido cromico in presenza di acido solforico e altri bruciano il carbonio grafitico ponendolo in una navicella entro un tubo e riscaldando in corrente di ossigeno.

Io preferisco assai quest'ultimo metodo perchè la combustione per via umida colla soluzione cromica dà facilmente e per una quantità di cause degli errori più o meno notevoli.

Ma la combustione completa del carbonio grafitico in corrente di ossigeno non si produce che con gran difficoltà e bisogna riscaldare al bianco il tubo con pericolo di rottura. Per facilitare assai la combustione io ho constatato che il meglio è mescolare al carbonio grafitico dell'ossido di rame in polvere.

Per avere una mescolanza intima dopo seccato l'amianto in cui ho raccolto il carbonio grafitico pongo amianto e carbonio in un mortaio d'agata e mescolo con ossido di rame, pulendo poi il mortaio con filimenti d'amianto che metto anch'essi nella navicella.

In queste condizioni la combustione del carbonio grafitico in corrente d'ossigeno avviene colla più gran facilità e rapidità e si può anche fare la combustione in corrente d'aria.

Lo stesso metodo conviene seguire per la determinazione del carbonio totale nelle ghise grigie dopo separatolo con soluzione di cloruro doppio di rame ammonio. Mentre la determinazione del solo carbonio combinato nelle ghise e acciai può farsi per semplice combustione in corrente d'ossigeno, perchè in tal caso il carbonio si separa in un tale stato di divisione da bruciare colla massima facilità.

Prof. RODOLFO NAMIAS.

*

Rivista dei Periodici

Chimica generale.

Cohen E. e **Strenger Th.** — Studi fisico-chimici sul cosidetto antimonio esplosivo, III. — (*Zft. f. phys. Chem.*, LII, 129).

Degli studi precedenti intorno a questa sostanza, che si ottiene per decomposizione elettrolitica di composti alogenati dell'antimonio in soluzione acquosa, o metilalcolica del loro idracido, abbiamo riferito altre volte in questo periodico.

Il presente lavoro si occupa dell'influenza delle condizioni esterne sulla produzione dell'antimonio esplosivo e dei rendimenti che dai diversi derivati si ottengono. $Sb\,Br_3$ e SbF_3 dànno sempre il prodotto in questione, $Sb\,Cl_3$ dà antimonio esplosivo se la concentrazione della soluzione elettrolizzata è superiore a 10 $^0/_0$; per concentrazioni minori si ottiene un corpo che l'autore denomina *antimonio non esplosivo*. Con $Sb\,F_3$ si separa invece sempre antimonio puro.

Nell'elettrolisi dei quattro sali, in soluzione acquosa del loro acido, si separa più antimonio che non richieda la legge di Faraday; è perciò sconsigliabile ricorrere al metodo elettrolitico per determinazioni di peso atomico, perchè si trova che l'equivalente elettrochimico dell'antimonio aumenta con l'aumentare della concentrazione del suo sale nella soluzione.

Le ricerche sulla natura dell'antimonio esplosivo dicono che esso deve considerarsi come una soluzione solida di $Sb\,Cl_3$, $Sb\,Br_3$ $Sb\,I_3$ in α-antimonio (modificazione monotropa dell'antimonio ordinario) prima dell'esplosione; mentre dopo l'esplosione è una soluzione solida degli stessi sali in antimonio ordinario e di quest'ultima composizione sarebbe anche il cosidetto antimonio non esplosivo.

Se questa interpretazione del fenomeno spiega la natura del corpo e conferma le osservazioni fatte dai diversi autori, lascia però sempre senza risposta la questione: perchè in quelle condizioni si separa una forma allotropica dell'antimonio?

Vanzetti.

Wildermann M. — Elementi galvanici ottenuti per azione della luce. — (Idem, 209).

Questa comunicazione preliminare, che sviluppa teoricamente i risultati di numerose esperienze, viene a confermare una generalizzazione del principio dell'equilibrio mobile di van't Hoff per il calore, applicandolo ai fenomeni chimici provocati dall'azione della luce: questa generalizzazione proposta dall'autore nel suo lavoro precedente " Statica e dinamica chimica ", suona così: " Ogni specie di equilibrio tra due stati della materia, qualora il sistema venga sottoposto all'azione della luce senza che se ne alteri il volume, si sposta in quel senso, che risponde ad un maggior assorbimento di luce. "

Questo principio fu tratto, analogamente a quello intitolato da van't Hoff, deducendo per via termodinamica le leggi sulle velocità di reazione e sugli equilibri chimici studiati, in rapporto alla luce, sperimentalmente, partendo dal concetto che il potenziale chimico di un corpo aumenta quando venga esposto all'azione della luce: ciò che viene confermato dal fatto che due lastre metalliche che si trovano in uno stesso liquido e sono legate tra loro per mezzo di un nastro metallico formano un elemento galvanico appena una delle due lastre venga illuminata lasciando l'altra all'oscuro.

L'autore ribatte le obiezioni di altri, che vorrebbero trovare la spiegazione del fenomeno in *azioni di superficie*. Egli deduce infine quale dovrebb'essere la vera forma matematica da assegnarsi alla legge che riguarda il rapporto tra le costanti di velocità delle reazioni chimiche, l'intensità luminosa e la temperatura. Vanzetti.

A. W. Visser. — Velocità di reazione ed equilibrio chimico in sistemi omogenei e loro applicazioni allo studio dell'azione degli enzimi. — (*Zft. f. phys. Chem.*, LII, 257).

K. Drucker. — Studi sulle soluzioni acquose di acidi della serie alifatica. (Idem, 641).

M. Trantz. — Della chemiluminescenza. — (Idem LIII, 1).

In una memoria, che occupa tutto il fascicolo primo di questo periodico, l'autore espone una serie di ricerche interessanti e di deduzioni teoriche sui fenomeni di luminescenza, su quella proprietà cioè che mostrano corpi e sistemi chimici di emettere radiazioni, differenti da quelle termiche, quando vengano sottoposte a trasformazioni fisiche o chimiche; e ciò nell'intento di stabilire la vera entità di questi fenomeni, e di applicarvi i concetti teorici della dinamica chimica.

Troppo esteso il lavoro per poterne riferire in succinto, ci limiteremo ad accennare alle numerose esperienze sulla emanazione di radiazioni, che si verifica durante la cristallizzazione di una sostanza da soluzioni o da fusioni (Cristalloluminescenza), o in seguito a sfregamento, a frattura di corpi solidi (Triboluminescenza), paragonando questi due tipi di luminescenza, con quello della Chemiluminescenza, che si manifesta nell'atto delle reazioni chimiche. Quest'ultima non si è constatata solo in fatti isolati, ma è un fenomeno comunissimo. Tentativi per aumentarne l'intensità, dimostrano che essa è dipendente dalla velocità di reazione, così che, *coeteris paribus*, si può dire che esiste tra intensità di lumineseanza e velocità di reazione una vera proporzionalità.

Vanzetti.

E. Beckmann. — Determinazioni di peso molecolare in acido solforico concentrato bollente. — (Idem, 129).

Nel suo noto apparecchio, leggermente modificato, l'autore eseguì determinazioni di p. m. di anidridi acide. L'innalzamento molecolare trovato empiricamente, calcolandolo in determinazioni di innalzamento termometrico di soluzioni di anidride borica, assegnandole la formola B_4O_6, diedero il numero 53,3°, mentre secondo la nota formola di van't Hoff, modificata da Arrhenius-Beckmann: $K = \frac{0,0198\ T^2}{W}$ in base al calore latente di evaporazione del solvente (per 1 gr. 122,12 cal.) si ottiene 58,2, e secondo la formola di Trouton-Schiff: 56,3. Determinazioni di p. m. di anidride arseniosa conducono, anche per essa, alla formola doppia As_4O_6, purchè l'operazione sia fatta rapidamente. Con anidride arsenica si ottennero numeri troppo piccoli per la formola As_2O_3, e ciò in seguito a reazione di essa con l'H_2SO_4. Per l'anidride molibdica si hanno pesi molecolari che indicano una composizione Mo_2O_6, anzichè MoO_3 finora accettata.

Solfato sodico e solfato potassico si ebbero numeri che stanno tra il p. m. intero e la metà. I pirosolfati mostrano molecola intera ed i bisolfati dànno il p. m. dei pirosolfati, nei quali si trasformano, trovandosi in acido solforico bollente.

Vanzetti.

W. R. Bousfield. — La grandezza degli ioni, in rapporto alla conducibilità degli elettroliti. (Idem, 257).

E. H. Büchner. — Biossido di carbonio liquido, come solvente. — (Idem, LIV, 665).

Il potere solvente del CO_2 liquido è relativamente piccolo e può paragonarsi a quello del cianogeno liquido; solo le sostanze facilmente volatili, ad eccezione di acqua e di alcoli, sono miscibili con CO_2 liq. in ogni rapporto; a differenza di altri gas condensati usati come solventi (SO_2, NH_3), non disciolgie sali, nè gli idracidi degli alogeni.

Vanzetti.

L. Löwenstein. — Determinazioni di densità di vapore col metodo Meyer-Nernst. — (*Zft. f. phys. Chem.*, LIII, 707).

Una piccola modificazione dell'apparecchio (di platino) permise di misurare la dissociazione del CO_2 a temperature elevate. Questa dissociazione tocca il 0,4 % a 1550°. In una nota seguente lo stesso autore espone un nuovo metodo per lo studio degli equilibri chimici a temperature elevate. Vanzetti.

W. Bray. — Studi sui composti ossigenati degli alogeni. — (Idem, 462, 569, 731).

A. L. Day e **E. T. Allen.** — Studio fisico-chimico sull'isomorfismo e sulle proprietà termiche dei feldspati. — (Idem, LIV, 1).

P. Walden. — Solventi ed ionizzatori organici; II. — (Idem, 129).

Questa interessante pubblicazione ha per oggetto lo studio del potere dissociante di circa 50 solventi, in rapporto all'influenza che i vari gruppi ed elementi possono avere sul fenomeno della dissociazione. Per le misure fu impiegato un sale binario: ioduro di tetrametilammonio, la determinazione della conducibilità molecolare Λv si fece a temperatura tra 0° e 25°, ed in differenti condizioni di diluizione. Da Λv e da $\Lambda \infty$, conducibilità limite dedotta per calcolo, o graficamente, si ricavò il valore del corrispondente grado di dissociazione. La memoria, di un centinaio di pagine, è troppo ricca di dati per poterle riassumere in poche parole. Vanzetti.

H. Weisz. — La " solarisazione „ nelle pellicole al bromuro d'argento. (Idem, 305).

Sotto questo nome, che noi potremmo meglio tradurre: *insolazione*, s'intende designare quel fenomeno che si manifesta quando pellicole sensibili fotografiche vengono sottoposte all'azione prolungata di radiazioni luminose; si osserva che ad un aumento nel tempo di posa non corrisponde sempre un maggiore annerimento nel bagno di sviluppo; tanto che, per esposizioni molto lunghe, si può avere un più o meno completo rovesciamento dell'imagine (che da *negativa* diventa *positiva*).

Il fenomeno non dipende da una trasformazione del bromuro d'argento in una modificazione difficilmente riducibile, nè da una influenza esercitata dalla pellicola-supporto (concia), sulla diffusibilità dello sviluppatore. L'imagine latente è formata da una soluzione solida di sottobromuro (risp. di argento libero) nel bromuro. Tanto il sottobromuro quanto l'argento, si trovano però in quantità esigue nella soluzione solida, la quale è molto resistente all'azione di ossidanti e di riducenti. Vanzetti.

H. Grossmann e **L. Wieneke.** — Influenza della temperatura e della concentrazione sul potere rotatorio specifico di corpi attivi. — (Id., 385).

P. Walden. — Potere rotatorio dei corpi otticamente attivi. — (Idem, LV, 1).

L'importante studio riguarda il comportamento generale delle sostanze otticamente attive e delle loro soluzioni, verso la luce polarizzata e vi è trattata specialmente la dispersione, dipendente dalla rotazione, dal punto di vista del rapporto che essa ha con la costituzione delle sostanze. Trova che questa dispersione è da considerarsi come proprietà costitutiva in alto grado, e che rispecchia la natura e la stabilità dei gruppi e degli elementi uniti al carbonio asimmetrico. Inoltre questa dispersione è, per i corpi disciolti in un dato solvente, indipendente dalla concentrazione del solvente stesso. Differenti solventi la influenzano generalmente nello stesso modo. Vanzetti.

Steele, Intosh e **Archibald.** — Gli idracidi degli alogeni, come solventi dotati di conducibilità. — (Idem, 130).

Precede uno studio accurato delle proprietà fisiche degli idracidi allo stato liquido: tensione di vapore, densità, tensione superficiale, viscosità; le stesse determinazioni si fecero anche per l'idrogeno solforato e per l'idruro di fosforo PH_3. Si studiò poscia il potere solvente di queste sostanze, constatando che tutti, ad eccezione di PH_3, agiscono

provocando dissociazione di sali e si fecero determinazioni di conducibilità elettrica, il peso molecolare ed i numeri di trasporto di alcune sostanze in soluzione.

In complesso il comportamento di queste soluzioni è analogo a quello delle soluzioni acquose. Anche sostanze organiche disciolte nei predetti solventi mostrano conducibilità elettrolitica, il che si spiega, secondo gli autori, ammettendo formazione di composti elettrolitici tra la sostanza organica ed il solvente. Vanzetti.

P. Walden. — Solventi ed ionizzatori organici, III; Attrito interno e sua dipendenza dalla conducibilità. — (*Zft. f. phys. Chem.*, LV, 207).

1° Per un eguale elettrolito [$N(CH_3)_4 J$] ed a 25°, il prodotto dell'attrito interno per il valore limite della conducibilità è una costante:

$$\Lambda \infty \,.\, \eta \infty = 0,700$$

qualunque sia il solvente ionisatore adoperato (i solventi sperimentati sono una trentina) Questo prodotto è indipendente adunque dalla natura del solvente.

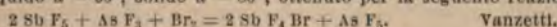
2° Esso è indipendente anche dalla temperatura.

3° Fluidità (viscosità) e conducibilità elettr. vengono in egual misura influenzati dalle variazioni di temperatura (crescono entrambi con la temperatura).

Vanzetti.

Chimica inorganica.

O. Ruff e **H. Graff.** — Il pentafluoruro di arsenico. — (*Ber. d. d. chem Ges.*, XXXIX, 67).

Gas incoloro, liquido a —53°, solido a —80°, ottenuto per la seguente reazione:

$2\,SbF_5 + AsF_3 + Br_2 = 2\,SbF_4Br + AsF_5$. Vanzetti.

L. Doermer. — Alcune proprietà del calcio elettrolitico. — (Idem, 211).

Battuto con martello su un'incudine può esplodere, specialmente se della ruggine si trova a contatto del metallo, nel momento della percussione; il fenomeno è forse dovuto ad occlusione di gas, infatti per riscaldamento al rosso incipiente sfugge dell'idrogeno, trattenuto per un fenomeno di occlusione. L'autore riferirà a studio completo. Vanzetti.

A. Werner e **R. Huber.** — Ricerche intorno ai sali di cromo, III. — (Idem, 329).

H. v. Wartenberg. — Il peso molecolare dell'argento allo stato di vapore. — (Idem, 381).

Con un apparecchio Meyer-Nernst, la cui pe a fu interamente smaltata (con soluzione di nitrato di ittrio e di zirconio, per difendere l'iridio, di cui era formata, dai vapori d'argento), si fecero parecchie determinazioni, il cui valore medio si avvicina di molto a 108, mostrando la mono-atomicità dell'argento a temperature prossime al punto di ebollizione. Vanzetti.

Robert Marc. — Sulle forme allotropiche del selenio. — (Idem, 697).

Giesel F. — Il β-polonio. — (Idem, 780).

Ruff. O. e **Geisel E.** — Sui cosidetti composti metallammonici. — (Id., 828).

Tali sostanze che risultano dall'azione dell'ammoniaca liquida sui metalli alcalini non sono composti chimici, ma miscele di metallo e soluzione liquida satura che vi aderisce; nessun'altra liquida o solida, si osservò mai vicino al metallo ed alla soluzione satura. Per gli alcalino-terrosi non si hanno ancora dati sperimentali sufficienti per affermare la stessa cosa. Vanzetti.

Fischer F. e **Braehmer F.** — La trasformazione di ossigeno in ozono ad elevata temperatura e l'ossidazione dell'azoto. — (*Ber. d. d. Chem. Ges.*, XXXIX, 904).

Partendo dal concetto che l'ozono è un composto endotermico, come l'ossido di azoto e l'acqua ossigenata, e deve quindi formarsi e divenire stabile ad elevate temperature, gli autori, studiano la formazione di esso nelle combustioni e nell'incandescenza all'aria; che si formi in ogni caso, si può dimostrare raffreddando rapidamente i gas che lo contengono. Nei processi di combustione in aria liquida si forma anche anidride nitrosa, la combustione di idrogeno in ossigeno liquido produce ozono, ma non acqua ossigenata. Vanzetti.

Chimica organica.

H. e **A. Euler.** — Formazione di zuccheri dalla formaldeide. — (*Ber. d. d. Chem. Ges.*, XXXIX, 39 e 45).

Per condensazione mediante carbonato calcico, ottennero in grande copia *i-arabinochetose*. La formazione di pentosi era già stata messa in evidenza dalle ricerche sui *formose* di Löw. Vanzetti.

A. Bistrzycki e **B. v. Siemiradzki.** — Separazione di CO nelle decomposizioni organiche in generale. — (Idem, 51).

La facile decomposizione di molti acidi terziari con emissione di CO, per l'azione dell'acido solforico concentrato era già stata avvertita dagli autori; in questo lavoro si occuparono dello studio di altre sostanze, in quanto sono capaci di dare la stessa reazione: e cioè oltre che dall'acido formico, dall'acido ossalico o dai loro prossimi derivati, già conosciuti in questo rapporto, ottennero CO da α-ossiacidi, da diversi composti α-dicarbonilici, da altri acidi secondari e primari, da chetoni e da aldeidi. Vanzetti.

H. Euler. — Il carattere acido delle aldeidi. — (Idem, 344).

In una memoria precedente (*Ber.*, XXXVIII, 2251) l'autore ha dimostrato il carattere debolmente acido dell'aldeide formica ed ha descritto la formazione di sali con le basi; questi sali, in soluzione 1-normale sono per la metà dissociati, mentre la costante dissociazione dell'aldeide ha (a 0°) il valore $1,4 \times 10^{-14}$. L'aldeide acetica ha un comportamento analogo; la sua costante di dissociazione, calcolata a 0° sui valori dell'abbassamento del punto di congelamento in soluzioni acquose, con alcali e senza, è eguale a $0,7 \times 10^{-14}$, tenuto conto del grado di idrolisi e della eventuale polimerizzazione col misurare la conducibilità specifica (x). L'idrato di clorallo ha una costante di dissociazione $= 0,4 \times 10^{-11}$ a 0°. Acetone dà sali tanto con gli alcali, quanto con acido cloridrico, ma essi sono tanto profondamente idrolisati, che ne riesce difficile lo studio. Il furfurolo mostra minor tendenza alla formazione di sali; la sua costante di dissociazione è almeno 100 volte minore che quelle dell'acetaldeide.

Con metodi analoghi si fecero determinazioni della costante di dissociazione di alcuni zuccheri; ecco i risultati principali: d-glucosio, $K = 1,8 \times 10^{-13}$; d-fruttosio, $K = 3,6 \times 10^{-13}$. Vanzetti.

E. Fischer e **W. Schmitz.** — Sintesi di α-aminoacidi mediante acidi grassi bromurati. — (Idem, 351).

M. Siegfried. — Separazione degli aminoacidi. — (Idem, 397).

Aminoacidi, peptoni, albuminosi ed albuminoidi possono venir separati dalle loro soluzioni diluite acquose, ricorrendo alla formazione di sali dei carbaminoacidi, quando si fanno reagire gli aminoacidi con acido carbonico in presenza di alcali o di basi alcalino terrose. La poca solubilità di questi sali nell'acqua o nell'alcool diluito ne permette la separazione in modo semplice e facile. Vanzetti.

A. Ulander e **B. Tollens**. — Ricerche sugli idrati di carbonio dei licheni. — (*Ber. d. d. Chem. Ges*, XXXIX, 401).

Vi si trovano specialmente 4 categorie di carboidrati: 1. inulina e sostanze analoghe, che si disciolgono nell'acqua bollente e dànno gelatine; 2. sostanze facilmete idrolizzabili, le quali insieme a mannosio e galattosio, forniscono molto d-glucosio; 3. altre poco idrolizzibili, le quali forniscono poco d-glucosio e molto d-mannosio e d-galattosio; 4. sostanze non idrolizzabili, probabilmente cellulosio. Vanzetti.

E. Fischer e **F. Ach**. — Trasformazione di caffeina in paraxantina, teofillina e xantina. — (Idem, 423).

E. Fischer. — Sintesi di polipeptidi XV. — (Idem, 453).

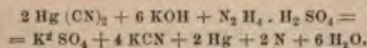
In questa memoria l'autore porta dell'altro materiale prezioso nella soluzione del grande problema propostosi. Vi è tra l'altro uno studio della stereoisomeria, della dichetopiperazione e la descrizione di un metodo di preparazione di d-alanina dal cascame di seta grezza milanese. Vanzetti.

E. Wedekind. — Studi sulla stereoisomeria dei sali ammonici (azoto asimmetrico), XXII e XXIII. — (Idem, 474, 481).

B. Glassmann. — Due nuovi metodi per la determinazione quantitativa dello zucchero d'uva. — (Idem, XXXIX, 503).

Uno è fondato sulla ossidabilità del glucosio per azione di una soluzione alcalina di cianuro mercurio, o di ioduro mercurio potassico. Le reazioni sono quantitative; si dosa il mercurio separatosi per riduzione.

L'altro metodo riposa sulla decomposizione di un sale di idrazina, quando si riscaldi la soluzione di glucosio alcalina, in presenza di sali di mercurio sopracitati, e si eseguisca poi la misurazione dell'azoto formatosi:

$$2\,Hg(CN)_2 + 6\,KOH + N_2H_4 . H_2SO_4 =$$
$$= K^2SO_4 + 4\,KCN + 2\,Hg + 2\,N + 6\,H_2O.$$

Vanzetti.

E. Herbst. — L'azione dell'ossigeno atmosferico sul caucciù Para. — (Idem, 523).

Emil Fischer. — Ricerche sugli aminoacidi, sui polipeptidi e sulle proteine. — (Idem, XXXIX, 530).

Questa interessantissima memoria, che raccoglie, in circa 80 pagine, quanto finora si è fatto di più importante in questo campo di ricerca, riproduce una conferenza tenuta dal geniale sperimentatore, dinanzi alla Società Chimica di Berlino. In vari capitoli, preceduti da un rapido sguardo storico, vi troviamo descritti i singoli prodotti di scissione degli albuminoidi: gli aminoacidi con i modi per separarli e per ottenerli sinteticamente; passa quindi alla descrizione dell'importante classe dei *polipeptidi*, e ne dà i mezzi sintetici di preparazione e ne discute la struttura, soffermandosi a considerare la dichetopiperazine; ricercandone la configurazione, le proprietà fisiche e chimiche, studiandone i derivati, i prodotti di scissione. In modo speciale tratta poi della idrolisi delle proteine mediante gli acidi, con gli alcali, con i fermenti ed indica i modi usati per isolare e riconoscere i singoli aminoacidi. Accenna ai peptoni ed agli albuminosi.

È certamente la pubblicazione più completa, che ci permette di spaziare agevolmente su quel vasto campo di ricerca tanto importante e promettente, mettendoci contemporaneamente sott'occhio dei preziosi dati bibliografici, e guidando lo studioso ad intuire la struttura e la sistematica delle sostanze proteiche. Vanzetti.

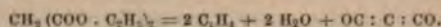
P. Walden. — Sui rapporti esistenti tra grandezza molecolare e potere rotatorio ottico di un corpo attivo in soluzione. — (Idem, 658).

In questo lavoro l'autore porta nuovo materiale a sostegno della sua tesi sull'esistenza di una reciproca dipendenza tra grandezza molecolare e potere rotatorio dei corpi attivi in soluzione concentrata e diluita. Vanzetti.

O. Diels e **B. Wolf.** — Un sottossido di carbonio, I. — (*Ber. d. d. Chem. Ges.*, XXXIX, 689).

Nel provare se il pentossido di fosforo esercita anche sull'etere malonico un'azione scindente analoga a quella che si ha per gli eteri degli acidi carbammici, rinvennero nei prodotti gasosi della reazione, vicino ad etilene ed a poco acido carbonico un gas di odore fortemente pungente (rammenta l'acroleina ed i senfoli), che raccolto e purificato, mostrò di comportarsi come un'anidride dell'acido malonico, perchè con acqua già a freddo ridava quest'acido.

L'analisi elementare dimostrò l'assenza di idrogeno e condusse alla formola minima C_3O_2. l'analisi volumetrica e la determinazione della densità di vapore confermarono questa composizione e questa formola. La reazione che darebbe luogo alla formazione di questa sostanza, sarebbe la seguente:

$$CH_2(COO \cdot C_2H_5)_2 = 2\,C_2H_4 + 2\,H_2O + OC : C : CO.$$

Rammenta nella proprietà il nichetetracarbonile; è un liquido facilmente volatile (+ 7° bolle).

Reagisce facilmente, oltre che con acqua, con ammoniaca, dando malonamide, con anilina dando malonamide, con acido cloridrico, ecc. Si altera presto a temperatura ordinaria, formando diversi prodotti di decomposizione tra i quali primeggia l'CO.

Gli autori descrivono l'apparecchio destinato ad una preparazione razionale.

Vanzetti.

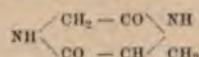
B. Glassmann. — Una determinazione quantitativa della urea. — (Id., 705).

È una nuova modificazione del metodo di Liebig-Flueger. Si precipita l'urea con una quantità nota, in eccesso, di soluzione titolata di nitrato mercurico, neutralizzando con carbonato sodico; nel filtrato acidulato con acido nitrico si titola l'eccesso di mercurio, mediante rodanato ammonico (Rupp e L. Krauss), in presenza di allume di ferro che serve come indicatore.

Vanzetti.

Fischer E. e **Abderhalden E.** — Formazione di un dipeptide per idrolisi della fibroina. — (Idem, 752).

Un nuovo individuo di questa classe che viene ad unirsi alla serie di quelli antecedentemente descritti, è una *metildichetopiperazina*:

$$NH\begin{matrix} \diagup CH_2 - CO \diagdown \\ \diagdown CO - CH \diagup \end{matrix}\begin{matrix} NH \\ CH_3 \end{matrix}$$

identica al prodotto già ottenuto per sintesi da glicocolla e d-alanina. Il prodotto ottenuto ora dalla fibroina deriva, secondo gli autori, dalla polimerizzazione della glicil-d-alanina.

Vanzetti.

Vörlander D. — Sostanze che danno i cosidetti cristalli liquidi. — (Id., 803).

Wohl A. e **Schweitzer H.** — Un processo di sintesi per le dialdeidi della serie grassa. — (Idem, 890).

È sintesi elettrolitica di Kolbe, applicata agli acidi che sono nello stesso tempo acetali. Gli acetali doppi così ottenuti, per idrolisi dànno le dialdeidi; così, per es., dal β-dietilacetale dell'acido propionico si ottiene la dialdeide dell'acido succinico.

Vanzetti.

INDICE DEGLI AUTORI

B

INDICE DEGLI ARGOMENTI

A

B

C

D

E

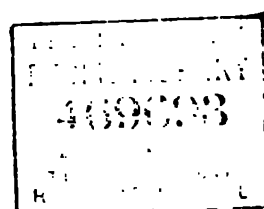
ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1907

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 12 gennaio 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° Proposta di modificazione allo Statuto: Ammissione di soci perpetui.

Presiede il prof. Kœrner. Letto il verbale della precedente seduta, il Presidente riassume la discussione già fatta in altra seduta della Società e in una seduta della Presidenza circa la proposta di ammissione dei soci perpetui. Le conclusioni della Presidenza sono concretate nell'articolo seguente che verrebbe sostituito all'attuale articolo 6° dello Statuto. " I soci possono essere annuali o perpetui. I soci annuali pagano una quota di L. 12 se residenti e di L. 20 se non sono residenti a Milano, oltre ad una tassa d'ingresso di L. 5, entro il primo trimestre dell'anno sociale. I soci perpetui versano una volta tanto L. 200. Le quote dei soci perpetui vengono capitalizzate. In caso di scioglimento della Società, l'assemblea generale dei soci decide dell'erogazione del fondo sociale. „

La proposta è approvata e verrà messa in votazione nella prossima seduta generale in cui verranno indette anche le elezioni del nuovo Consiglio direttivo.

In seguito il Presidente informa i soci delle onoranze fatte al Perkin in occasione del 50° anniversario della scoperta della malveina e dell'invio della pergamena fatta dalle tre Società Chimiche di Roma, Milano e Torino, quale contributo dei chimici italiani.

La pergamena, che è un fine lavoro dell'ing. Dalbesio di Torino, venne presentata al Perkin dal Mond.

A sopperire alle spese della pergamena verrà provveduto con una sottoscrizione fra i soci e gli industriali.

È presentata la domanda a socio del dott. Domenico Bettinelli, chimico municipale di Cremona.

Seduta del 26 gennaio 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° Consuntivo 1906; 3° Proposta di modificazione allo Statuto: Ammissione di soci perpetui; 4° Nomina del Consiglio direttivo pel biennio 1907-1908.

Presiede il prof. Kœrner. Letto il verbale della seduta precedente il Presidente commemora il senatore De Angeli e ricorda l'opera sua a favore della Società. Legge la lettera dell'ing. Tarlarini in risposta alle condoglianze inviate dalla Presidenza alla famiglia a nome della Società. Viene in seguito proclamato socio il dott. Domenico Bettinelli di Cremona e viene presentata la domanda a socio del sig. Luigi Sessa di Milano. Sul consuntivo del 1906 il Presidente rileva che pel precedente concorso al Congresso di Roma, per l'arrivo dei Congressisti francesi, per la non completa esazione degli annunci e sopratutto per il mancato versamento delle quote di molti soci, il bilancio si chiude con un deficit di 1420 lire, deficit che verrà coperto nell'anno corrente colla riscossione degli arretrati. Dopo l'esposizione particolareggiata fatta dal Cassiere, il bilancio è approvato. La modificazione dell'art. 6° dello Statuto è approvata alla unanimità dai soci presenti, 68, e all'unanimità meno uno, 29 su 30, dei soci che hanno votato per corrispondenza. L'attuale art. 6° dello Statuto viene per tanto sostituito dal seguente: " I soci possono essere annuali o perpetui. I soci annuali pagano una quota annua di L. 12 se residenti, e di L. 10 se non sono residenti a Milano, oltre ad una tassa d'ingresso di L. 5 entro il primo trimestre dell'anno sociale. I soci perpetui versano una volta tanto L. 200. Le quote dei soci perpetui vengono capitalizzate. In caso di scioglimento della Società l'assemblea generale dei soci decide dell'erogazione del fondo sociale. „ Coll'approvazione dell'articolo così formulato resta implicitamente modificata la dicitura dell'art. 7° nella seguente: " L'obbligazione assunta dai soci annuali si intende continuativa, quando il socio non abbia mandato formale rinunzia per iscritto alla Presidenza prima del 1° novembre. „

Il prof. Gianoli, a nome della Commissione per gli studi sulla seta, presenta alla Società, per prendere data, una memoria da leggersi nella prossima seduta. Prima di incominciare le votazioni per la rinnovazione del Consiglio, il prof. Gianoli fa anche una dichiarazione e cioè: date le condizioni in cui si svolgono le elezioni, egli non può accettare nè la nomina a presidente nè quella a vicepresidente. In seguito a questa dichiarazione l'ing. Carini vorrebbe rimandare le elezioni per poter interpellare gli altri candidati; il prof. Gabba si oppone; la proposta Carini non è accettata. Si procede alla votazione nominando scrutatori per lo spoglio delle schede il dott. Bianchi e il dott. Stella. Votanti 98, di cui 68 presenti e 30 per corrispondenza: maggioranza 50, schede nulle 6 perchè non firmate. Terminato lo scrutinio dopo mezzanotte, si hanno questi risultati: Presidente: Gianoli voti 52, Paternò 29,

Gabba 3, Molinari 3, Menozzi 2; vicepresidenti: Visconti di Modrone voti 82, Carrara 54, Gianoli 24, Menozzi 10, Kœrner 5, Lepetit 4, Molinari 1, Vanzetti 1, Gabba 1, Artini 1; consiglieri: Richard voti 88, Kœrner 83, Cederna 82, Spica 80, Candiani 79, Molinari 71, Vanzetti 37, Gabba 7, Biscaro 6, Menozzi 2, Belloni 2, Lepetit 2, Artini 2, Coppadoro 1, Gianoli 2, Remondini 1, Antony 1, Levi 1; segretario: Appiani 96, Belloni 1; vicesegretario: Siemoni 60, Belloni 5, Muraro 2, Parmeggiani 1, Ceccarelli 1, Carini 1, Morselli 1; Cassiere: Zappa 83, Ceccarelli 2, Fachini 1.

Allora il Presidente fa la seguente dichiarazione: " Prima di procedere alla proclamazione degli eletti alle varie cariche sociali, sento il dovere di protestare in nome proprio ed in nome della Società che fino a questo momento rappresento, nel modo più vivo, contro la inqualificabile forma di una circolare firmata: " un gruppo di soci ". Per quanto ognuno debba votare secondo le proprie idee e possa parimenti raccomandare chi meglio crede per l'elezione, non può a nessuno essere giammai lecito di offendere gratuitamente dei soci nostri. Ripeto un'altra volta che la maggioranza del Consiglio uscente fece le sue proposte, non per nominare un Presidente di parata, ma per facilitare la eventuale Federazione delle Società Chimiche, ed anche per usare un atto di cortesia ad un nostro socio, al quale più di qualunque altro, spetta il merito della riuscita del VI Congresso internazionale di Chimica applicata. E dopo ciò comunico ai presenti il risultato delle elezioni, proclamando: a Presidente, pel biennio 1907-1908, il prof. Giuseppe Gianoli; a vicepresidenti: il conte Giuseppe Visconti di Modrone e il prof. Giacomo Carrara; a consiglieri: il cav. Augusto Richard, il prof. Guglielmo Kœrner, il cav. Antonio Cederna, il prof. Pietro Spica, il comm. Ettore Candiani e il prof. Ettore Molinari; a segretario: l'ingegnere Giuseppe Appiani; a vicesegretario: il dott. Valfredo Siemoni; a cassiere: il dott. Ettore Zappa.

Seduta del 9 febbraio 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° P. Biginelli: Sulle cause di errore inerenti al processo Kœrner-Weller per la ricerca delle basi isomere della chinina nel solfato di chinino; 3° Giuseppe Gianoli: Contributo all'analisi delle sete tinte; 4° Preventivo pel 1907.

Presiede il prof. Gianoli. Letto il verbale della precedente seduta, il prof. Menozzi prende la parola per unirsi alla protesta fatta dal professore Kœrner contro la circolare di cui é cenno nel verbale e che ritiene offensiva per alcuni soci e offensiva per la Società. Il prof. Gabba si unisce alla dichiarazione del prof. Menozzi.

Viene proclamato socio il sig. Luigi Sessa e vengono presentate le domande a soci del dott. Alberto Ascoli e della dottoressa Bice Neppi di Milano.

Il presidente comunica che i nuovi eletti nelle sedute scorse hanno accettato l'incarico all'infuori del conte Visconti di Modrone che ha inviato le dimissioni. La Presidenza, appena cessata l'indisposizione che, attualmente tiene il conte obbligato a casa, non mancherà di far presente il desiderio del Consiglio e dei soci perchè egli receda dalla presa deliberazione.

Terminate le comunicazioni, il prof. Gianoli riassume il programma che coll'aiuto dei colleghi del Consiglio e dei soci, intende svolgere nell'interesse della Società.

Egregi Colleghi,

" So quali dovrebbero essere i meriti scientifici che si addicono alla carica alla quale mi avete chiamato e so quanto sia lontano dal possederli. Sarebbe stato perciò mio desiderio di insistere perchè i vostri voti cadessero su persona più di me autorevole, ma la riaffermata vostra determinazione ancorchè immeritata, è troppo lusinghiera perchè mi sia lecito sottrarmi nuovamente alla prova di deferenza che avete voluto darmi. Non esito ascrivere i voti concessimi ad una interpretazione benevola a mio riguardo che avete voluto dare al nostro Statuto perchè alla Presidenza abbiano modo di avvicendarsi i cultori delle discipline pure a quelli che si occupano delle applicazioni, perchè le idee e le aspirazioni degli studiosi che vivono nel tempio della scienza armonizzino e si fondano a vantaggio comune con quelle dei chimici che lottano colle difficoltà giornaliere dell'officina. Se questo è il vostro pensiero, se voi mirate a raggiungere un più stretto legame fra gli scienziati che illustrano il nostro Paese e gli industriali che attendono i loro lumi io mi chiamerò fortunato di recare al conseguimento di questo scopo il buon volere che sento intenso dall'affetto che nutro per il nostro sodalizio.

Permettete che innanzitutto rimuova un dubbio che in taluno di voi potrebbe essere sorto dopo il risultato delle ultime elezioni e che riuscirebbe esiziale ove sussistesse.

Il Consiglio è unanime nel ritenere che nessuna innovazione dovrà essere introdotta nell'indirizzo della nostra Società. Essa ebbe vita e prestigio per l'opera di uomini preclari che l'hanno sapientemente guidata per dodici anni ed a noi non rimane che di seguire in tutto il cammino che essi ci hanno tracciato. Come potremo, infatti, senza i loro consigli e la loro valida cooperazione condurre a termine le proposte e le iniziative fatte per rendere sempre più utili le nostre riunioni, che rimasero stazionarie soltanto perchè le nostre energie furono assorbite dal Congresso internazionale di Roma e dall'Esposizione testè chiusa? Io mi lusingo che per il conseguimento degli alti fini a cui mira la nostra Società gli illustri nostri predecessori ci conserveranno i benefici effetti delle radiazioni luminose del loro sapere.

Il nostro compito si riassume per conseguenza nell'attuazione di ciò che in grande parte era già nella mente della passata Presidenza per giovare alla coltura scientifica o tecnica. Il Consiglio farà del suo meglio perchè distinte personalità anche all'infuori del nostro ambiente abbiano ad accogliere l'invito di tenere conferenze su argomenti di interesse generale in quest'aula e fin d'ora sono lieto di potervi annunziare che il prof. Kœrner si propone di intrattenervi prossimamente su un tema che riguarda la relazione esistente fra gli studi scientifici e lo sviluppo delle industrie.

La Presidenza avrà cura che venga stampato il catalogo generale delle pubblicazioni periodiche che interessano gli studiosi del nostro ramo esistenti nelle biblioteche di Milano, che l'egregio dott. Belloni ha predisposto. Promuoverà opportuni accordi fra i direttori degli Istituti scientifici locali perchè sia completata per quanto è possibile la letteratura chimica coll'acquisto di nuove opere. Procurerà che siano raccolti e pubblicati i metodi di analisi dei reattivi puri e dei prodotti industriali che apposita commissione sta studiando.

Nell'intento di favorire le ricerche sperimentali la Presidenza ha deciso di istituire un premio di L. 500 all'autore della migliore memoria che sarà presentata entro il corrente anno secondo apposito programma che verrà sottoposto alla vostra approvazione.

Nel campo tecnico solleciterà il lavoro della Commissione per gli studi sul regime degli autoclavi, che il defunto senatore De Angeli aveva caldeggiati e che dovranno recare luce in un campo che inteteressa specialmente la nostra sicurezza e quella degli operai. Concreterà il regolamento per dare assetto stabile alla istituzione dei plichi suggellati affinchè sia circondata dalle volute garanzie sull'esempio di ciò che ha fatto la Società di Mulhouse.

La nostra attenzione sarà rivolta anche ai problemi che riguardano l'esercizio professionale, secondo il desiderio altre volte espresso da alcuni soci e l'egregio collega dott. Ettore Candiani vi esporrà ciò che in Germania si è fatto per facilitare l'ammissione dei giovani chimici alle fabbriche e per regolare su basi eque la locazione d'opera.

Intensificheremo le relazioni cogli enti locali per quanto potremo giovare nello studio dei problemi che interessano l'industria chimica e sottoporremo al vostro esame i quesiti che ci verranno presentati. Porteremo il nostro contributo all'agitazione per la riforma dell'insegnamento superiore della chimica, affinchè risponda meglio alle crescenti esigenze della pratica, secondando la coraggiosa iniziativa dell'egregio nostro prof. Gabba.

Ma per realizzare codesti nostri intenti non possono bastare certamente le modeste nostre forze se non è assicurata la cooperazione di voi tutti, se non possiamo fare assegnamento su quella concordia e solidarietà che a Milano hanno reso possibile tante belle e buone cose, se infine non saremo egualmente animati dal vivo ed intenso desiderio di giovare all'incremento della nostra Società nell'interesse della scienza e dell'industria del nostro Paese.

Con questa lusinga e colla fede in un avvenire fortunato per il nostro Sodalizio, io vi ringrazio, a nome del Consiglio, della fiducia che avete riposta in noi. „

Terminate le comunicazioni del Presidente, il segretario legge la nota del dott. Biginelli, sulle cause di errore inerenti al metodo di assaggio usuale del solfato di chinino. In seguito il prof. Gianoli, per incarico della Commissione per gli studi sulla seta, comunica le esperienze eseguite sui metodi di analisi delle sete tinte.

In ultimo viene approvato il preventivo pel 1907, preventivo che, per non diminuire le impostazioni dei preventivi precedenti e pel deficit di 1420 lire del consuntivo 1906, porta una rimanenza passiva di 1040 lire, che si spera di colmare con oblazioni o risorse straordinarie.

Seduta del 23 febbraio 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° A. Menozzi: Sull'analisi dei tartari; 3° Concorso a premi pel 1907; 4° Regolamento pei plichi suggellati; 5° Conversazione sui processi di lavorazione dei residui della vinificazione.

Presiede il prof. Gianoli. Proclamati soci il dott. Alberto Ascoli e la dott. Bice Neppi, il presidente ricorda brevemente Mendelejeff e Moissan riserbandosi di inviare le condoglianze alle Società Chimiche di Pietroburgo e di Parigi.

Sull'analisi dei tartari riferisce il prof. Menozzi, presidente della Sottocomissione internazionale incaricata di studiare e concretare un metodo uniforme d'analisi delle materie tartariche. Le conclusioni del prof. Menozzi, dedotte dalle osservazioni e dalle proposte pervenute da tutti i chimici che si occupano di analisi di tartari, verranno presentate alla discussione e all'approvvazione del Congresso di Londra del 1907.

In seguito, su proposta del Presidente e con fondi da esso raccolti, viene aperto un concorso a premio di L. 500, approvando di assegnarlo a quel socio che presenterà nel corrente anno la memoria che sarà ritenuta meritevole da apposita Commissione e che illustri preferibilmente un problema che riguarda l'industria chimica.

Il regolamento per i plichi suggellati, predisposto e presentato dal Presidente, è approvato senza discussione.

Da ultimo segue una breve conversazione sugli attuali processi di estrazione del cremortartaro e dell'acido tartarico dalle vinacce.

Il prof. Gianoli, riassumendo brevemente, in base alla propria esperienza, lo stato attuale delle cognizioni tecniche su questo argomento, così si esprime:

“ Al viticultore è facile realizzare prezzi vantaggiosi per il tartaro greggio e per la feccia, portando questi prodotti sui grandi mercati, ma non altrettanto accade per le vinaccie che presentano un eccessivo volume congiunto ad un debole valore ed a maggiori difficoltà nella

lavorazione. A ciò si deve precisamente se più della metà dell'acido tartarico contenuto nelle vinaccie che si producono in Italia si perde inutilizzato e per un valore di oltre 20.000.000 di lire.

È bensì vero che non mancano processi per estrarre tanto il cremore come il tartrato di calcio, ma sulla scelta del metodo che meglio conviene vi sono ancora disparità di vedute e la via seguita non è stata ognora la più economica.

Trattandosi di un prodotto di difficile trasporto e conservazione, si comprende che la utilizzazione delle vinaccie debba risultare assai più vantaggiosa allorchè si eseguisce sul luogo stesso di produzione e valendosi degli stessi recipienti che rimangono disponibili dopo la vinificazione, non potendo convenire la raccolta in officine centrali, non solo per la perdita di alcool durante il trasporto, ma anche per la rapidità colla quale le muffe distruggono l'acido tartarico.

È sopratutto per scongiurare questo malanno che vuole esser diretta l'attenzione del tecnico e perciò il metodo di conservazione usuale delle vinaccie, mediante compressione entro vasche coperte di creta argillosa, dovrebbe essere migliorato, facendo intervenire sostanze antisettiche (acido solforoso o fluosilicico) per impedire lo sviluppo delle muffe.

La lavorazione dovendo essere fatta presso le singole fattorie, si deve escludere l'impiego di apparecchi di rame, l'impianto di generatori a vapore e di motori che sono incompatibili colle piccole aziende e con un esercizio che si limita a poche settimane od a pochi mesi.

Per la stessa ragione sono da escludersi i reattivi che non si trovano già nel commercio e che esigono un apposito impianto per la loro preparazione.

A queste condizioni non soddisfa il metodo usuale di estrazione delle vinaccie coll'acqua all'ebollizione entro caldaie di rame chiuse od aperte, non solo per il costo d'impianto, ma anche perchè esige l'impiego del vapore e non permette di eseguire la estrazione del tartaro nello stesso recipiente nel quale le vinaccie furono conservate, ma obbliga a trasportarle altrove con non lieve spesa.

L'esaurimento a freddo colle soluzioni diluite di acido solforoso, secondo il processo Gladysz, obbliga all'impianto di un apparecchio per ottenere quest'acido e all'impiego di apparecchi chiusi di rame per espellere l'acido gasoso mediante il riscaldamento delle soluzioni di bisolfito potassico e acido tartarico che si ottengono e non risulta che questo processo possa essere applicato ognora con sicuri vantaggi economici, ancorchè permetta di ottenere separatamente il tartrato di calcio ed il cremore.

Assai più promettente apparve il metodo Cambiaggi fondato sull'esaurimento delle vinaccie mediante una soluzione di carbonato sodico e la precipitazione del tartaro mediante l'acido solforoso, potendosi operare a freddo e nelle stesse vasche nelle quali le vinaccie furono conservate, senza smuoverle, dopo di averle esaurite coll'acqua per ricuperare l'alcool. Questo metodo offre il vantaggio di fornire del

cremortartaro bianco e commerciale di primo getto, tanto che non esige un'ulteriore raffinazione, quando la soluzione si fa filtrare attraverso strati sufficientemente estesi di vinaccie compresse, e con una velocità prestabilita. L'acidità delle vinaccie impedisce che col tartrato neutro si disciolgano le materie pectiche, le albuminoidi e coloranti che inquinerebbero successivamente il cremore.

L'esaurimento colle soluzioni alcaline non è privo pur esso di inconvenienti, poichè esige l'impianto per la produzione dell'acido solforoso e, ciò che più importa, lascia inutilizzato il tartrato di calcio e non impedisce la distruzione dell'acido tartarico per opera delle muffe.

Sembra, infatti, che nella lavorazione industriale non si riesca ad ottenere che 2 $^1/_2$-3% di cremore in luogo di 4-5 che si trova d'ordinario nelle vinaccie.

Nei riguardi di un più perfetto esaurimento, meriterebbe senza dubbio la preferenza il sistema di lavare le vinaccie a freddo coll'acido cloridrico diluito anche per profittare del tartrato di calcio che vi è contenuto. Ma trasformando tutto l'acido tartarico sotto forma di quest'ultima sostanza, si perde la differenza sensibile che si ha nel valore commerciale rispetto al cremore e perciò nel criterio di scelta del metodo non si deve tener conto soltanto del costo dell'acido cloridrico, ma altresì del minor prezzo che si realizza dalla vendita del tartrato di calcio.

Laddove si voglia ridurre al minimo possibile la spesa d'impianto ed operare a freddo la estrazione dell'acido tartarico dalle vinaccie, colla massima economia di mano d'opera, sembra debba convenire di abbinarla a quella dell'alcool, esaurendo con dell'acqua acidificata con acido cloridrico o solforico, per neutralizzare con calce le soluzioni ottenute e distillarle dopo di avervi separato per sedimentazione il tartrato di calcio.

Queste ultime operazioni possono essere eseguite anche in officine centrali, sapendo che le soluzioni alcooliche di acido tartarico sono meno soggette ad alterarsi ed in tal modo possono essere rimosse le difficoltà di raccogliere su filtri e di far essiccare il tartrato di calcio nelle piccole aziende. La defecazione indotta dalla precipitazione di questo sale permette di distillare la soluzione alcoolica entro lambicchi ad azione continua senza timore di provocare ostruzioni nelle colonne di rettificazione. „

Secondo il prof. Gianoli, spetta ai Comizi agrari ed ai Direttori delle cattedre ambulanti il còmpito di organizzare delle imprese cooperative che s'incarichino di eseguire l'esaurimento delle vinaccie presso le aziende vinicole e di ritrarre dalle soluzioni ottenute l'alcool ed il tartrato di calce entro apposite officine centrali.

L'ing. Frigerio prende da ultimo la parola per confermare che la quantità delle vinaccie che rimangono inutilizzate supera la metà della produzione totale e che da controlli che egli fece eseguire direttamente sulle vinaccie che si ritenevano esaurite risultò che contenevano dal 40 al 60% del tartaro preesistente.

Fa rilevare come la estrazione mediante l'acido cloridrico diluito

e la neutralizzazione colla calce non sempre fornisce del tartrato di calce direttamente utilizzabile per il suo basso titolo (40 %) e come la lavatura colla soluzione diluita di soda sia più specialmente applicabile alle vinaccie che sono rimaste lungamente a fermentare col mosto piuttosto che a quelle che furono separate dal vino innanzi della scomparsa completa dello zucchero.

Seduta del 9 marzo 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° G. Maderna e G. Coffetti: Sulla determinazione dell'acido nitroso e sua separazione dall'acido nitrico; 3° A. Coppadoro: Sulla formazione elettrolitica dei composti perossigenati dello stagno; 4° G. Cornalba: La composizione chimica del latte del Lodigiano e territori finitimi; 5° Conversazione: Quali olii minerali potrebbero acquistare maggiore importanza industriale modificando l'attuale regime doganale?

Presiede il prof. Gianoli. Letto il verbale della precedente seduta il Presidente presenta le domande a soci del prof. Ettore Carini di Pavia e dell'ing. Sassi della Società del grès di Milano. Invertendo dietro richiesta l'ordine del giorno, il Presidente dà la parola al dottor Cornalba per la sua relazione sulla composizione del latte del Logiano e dei paesi vicini. La lettura del dott. Cornalba risolleva la discussione già fatta tempo fa sui limiti fissati dal regolamento d'igiene di Milano pel residuo secco complessivo, pel grasso e pel residuo magro. Alla discussione prendono parte il prof. Gabba, il prof. Molinari e il dott. Bertocchi. Le conclusioni sono riportate nel lavoro che verrà pubblicato. Segue il dott. Maderna che comunica le prove fatto in unione al dott. Coffetti sulla determinazione dell'acido nitroso e sua separazione dall'acido nitrico con acido citrico e ferrocianuro potassico, e il dott. Coppadoro che riassume le sue ricerche sulla formazione elettrolitica dei composti perossigenati dello stagno.

Terminate le comunicazioni originali il Presidente dà lettura della lettera diretta dalla Società chimica di Torino sul 2° Congresso di Chimica applicata che l'Associazione di Torino vorrebbe indire nel 1911 in occasione dell'Esposizione internazionale, se la Società Chimica di Milano non intende dar corso al voto del Congresso del 1902. Dietro proposta del prof. Molinari la questione verrà messa all'ordine del giorno di una prossima seduta.

Sull'argomento degli oli minerali il Presidente prof. Gianoli, riassumendo l'inchiesta fatta su questo tema, rammenta che nel repertorio doganale il petrolio e la benzina subiscono lo stesso trattamento di L. 48 per ogni 100 kg. e che nel progetto di legge che sta innanzi al Parlamento lo sgravio fu proposto nella misura del 50 %, in modo da ridurre il dazio a L. 24. Scendendo a valutare gli effetti di questo provvedimento, aggiunse che gli onorevoli Massimini e Maiorana si ripromettono più estese applicazioni anche nel campo industriale, ciò che

farebbe supporre che il petrolio possa trovare impiego per i motori a scoppio od a combustione diretta.

Sarebbe, infatti, a desiderarsi che ciò si avverasse, specialmente laddove mancano le officine a gas e quelle per la distribuzione dell'energia elettrica, per dar vita alle industrie casalinghe, come si è verificato nei paesi ove gli idrocarburi liquidi non sono gravati di dazio e dove perciò trovarono larga diffusione i piccoli motori a benzina ed a petrolio.

Ma un avvenire non meno brillante si schiude ora anche alle motrici di riserva per le grandi stazioni idroelettriche, poichè, se in luogo di essere alimentate col vapore o col gas povero, sono costrutte in modo da abbruciare direttamente il combustibile liquido nel cilindro stesso del motore, permettono di evitare le interruzioni della energia elettrica, potendo essere azionate immediatamente e senza le dilazioni imposte dagli impianti a vapore e da quelli a gas povero, che si rendono necessarie per mettere in pressione i generatori di vapore o per accendere i gasogeni.

Se si riflette però che colla riduzione del 50% il costo del cavallo-ora per i piccoli motori rimarrebbe sempre di 20 centesimi per il solo petrolio e di oltre 40 per la benzina, si comprende che in tali condizioni non potrebbero fruire dello sgravio se non coloro che impiegano il petrolio per la illuminazione, e chi può concedersi il lusso di viaggiare colle carrozze automobili, ma nessun favore avrebbero gli industriali, se si eccettuano le poche fabbriche che impiegano la benzina per digrassare le ossa e per smacchiare gli abiti.

Tenendo conto del rincaro del litantrace che gravita minaccioso su tutte le industrie, appare evidente che nell'interesse dell'economia industriale converrebbe creare, per quanto è possibile, la concorrenza ai fortunati nostri fornitori di litantrace, favorendo la introduzione dei combustibili liquidi, i quali, non occorre ricordarlo, forniscono un rendimento termico, se abbruciati direttamente nel cilindro di un motore, che supera di tre a quattro volte quello che si ha col litantrace.

Perchè adunque il petrolio e la benzina possano trovare largo impiego industriale, occorre che il dazio sia ridotto almeno a L. 12 per abbassare il costo dell'unità calorifica e del cavallo-ora, in modo che si renda possibile la diffusione dei piccoli motori a scoppio ed un più largo impiego per determinati riscaldamenti, che esigono un regime invariabile e che difficilmente si può conseguire in altro modo.

Prendendo norma da quanto è accaduto in Francia dopo la riduzione del dazio a L. 12,50, ove nel volgere di pochi anni il consumo ha superato i kg. 10 per abitante, mentre da noi rimane a circa kg. 2, devesi ammettere che lo sgravio in tale misura avrà eguali conseguenze anche da noi, per modo che le finanze dello Stato saranno fra non molto largamente compensate del sacrificio che ora si chiede.

L'attenzione del Parlamento dovrebbe essere diretta altresì a togliere ogni ostacolo alla importazione degli oli minerali pesanti ed in ispecie di quelli che potrebbero entrare direttamente in concorrenza

coll'antracite e col litantrace per la produzione della forza motrice mediante i motori Diesel, coi quali, come è noto, il consumo può scendere fino a gr. 180 per HP-ora, tanto da rendere più economico l'esercizio rispetto all'impiego del vapore.

Ma per approfittare di siffatte circostanze, occorre che sia abolito il dazio di L. 8 sugli oli pesanti e le prescrizioni attuali delle dogane, le quali esigono che gli oli destinati ai motori Diesel abbiano densità non inferiore a 0,875 e che la vischiosità non scenda al disotto di 6 Engler a 20° C.

Gli oli che soddisfano a siffatta condizione non defluiscono facilmente dai serbatoi al cilindro del motore e specialmente nella stagione invernale sono causa di disturbi nel funzionamento.

Siccome sarebbe doloroso che la novità più importante nel campo della meccanica che figurava alla Esposizione internazionale testè chiusa dovesse rimanere per l'industria italiana ulteriormente infruttuosa, la Società Chimica di Milano si trova concorde nell'esprimere il voto che il dazio sul petrolio e sulla benzina venga ridotto a L. 12 per ogni 100 kg. e che i progettati accordi doganali colla Rumenia sugli oli minerali pesanti siano sollecitamente approvati affinchè questi prodotti possano trovare largo impiego in concorrenza col litantrace.

Seduta del 23 marzo 1907.

Ordine del giorno: Conferenza del dott. Roberto Lepetit sul tema: I progressi recenti della conceria e gli estratti concianti.

Presiede il prof. Gianoli. Proclamati soci il prof. Ettore Carini e l'ingegnere Sassi, il Presidente ricorda con brevi cenni Marcello Berthelot, il più illustre rappresentante di quella eletta schiera di chimici francesi che seppe imprimere, intorno alla metà del secolo scorso, tanto impulso agli studi sperimentali. Accenna all'opera prodigiosa del Berthelot nei diversi rami della scienza e specialmente nella termochimica, della quale pose le basi scientifiche, non fondate su speculazioni astratte, ma su una serie ricchissima di risultati sperimentali, dovuti all'infaticabile sua attività. In seguito ebbe la parola il dott. Lepetit per la sua conferenza sui progressi realizzati nella concia delle pelli e nella preparazione degli estratti tannici. Della conferenza verrà dato un largo riassunto nelle Comunicazioni originali.

REGOLAMENTO PER I PLICHI SUGGELLATI

1. La Società Chimica di Milano, nell'intento di facilitare ai propri soci i titoli di priorità per le ricerche o le innovazioni che non possono formare oggetto di privativa, oppure per comprovare la precedenza durante le prove industriali o le trattative per la domanda del brevetto, autorizza la Presidenza ad accettare in custodia i pieghi suggellati contenenti i documenti che riguardano studi o processi chimici.

2. All'atto della presentazione il Presidente od uno dei vicepresisidenti, col segretario, apporranno sulla busta la data e la propria firma e su apposito registro verrà iscritto il numero progressivo del plico e le generalità di chi lo presenta. Ove richiesti si obbligano di attestare innanzi a pubblico notaio l'epoca dell'avvenuto deposito ed i segni esteriori che determinano la incolumità del plico.

3. I pieghi potranno essere ritirati da coloro che li hanno depositati o da incaricati debitamente riconosciuti, entro dieci anni dalla data della presentazione. Spirato questo termine la Presidenza avrà diritto di pubblicare il contenuto, ove lo creda utile.

4. Come diritto di custodia viene stabilito un diritto fisso di L. 5 per ogni plico suggellato che dovranno essere versate nella Cassa della Società prima dell'accettazione.

5. I plichi saranno gelosamente custoditi nella segreteria della Società e sotto la sorveglianza della Presidenza, la quale è moralmente garante. Nessuna responsabilità viene però assunta presso i soci ed i loro eredi per un'eventuale distruzione dipendente da forza maggiore.

STATUTO

della SOCIETÀ CHIMICA di MILANO

discusso ed approvato nella seduta del 23 febbraio 1895
colle modificazioni votate nella seduta del 27 marzo 1897 e nelle sedute del 14 febbraio e del 7 marzo 1903
e 26 gennaio 1907.

1° — È istituita in Milano una Società portante il titolo di **Società Chimica di Milano.**

2° — La Società Chimica di Milano ha lo scopo di offrire ai suoi soci, mediante conferenze e discussioni su argomenti chimici, la opportunità di seguire i progressi della scienza e delle applicazioni sue, e di promuovere un efficace scambio di idee. A questo intento ogni quindici giorni ha luogo una riunione alla quale tutti i soci sono invitati ad intervenire.

3° — Nelle riunioni della Società saranno fatte, per cura di alcuni soci, invitati dalla Presidenza, delle relazioni sopra i progressi della chimica, desunti dall'esame dei periodici nazionali ed esteri. Saranno accolte inoltre le comunicazioni originali dei soci su argomenti scientifici o tecnici, e si accoglieranno anche le comunicazioni dei non soci, purchè sieno presentate alla Presidenza due giorni prima della riunione.

La Presidenza procurerà inoltre che siano tenute conferenze da cultori della chimica generale ed applicata su argomenti di loro speciale competenza.

4° — L'opera della Società sarà diretta anche alla creazione di una biblioteca speciale, la quale, compatibilmente coi mezzi disponibili, comprenda le pubblicazioni più importanti, sopratutto quelle riflettenti le applicazioni della chimica.

5° — Membro della Società Chimica di Milano può essere chiunque si interessa dei processi della chimica. La domanda d'ammissione firmata da due soci proponenti, deve essere presentata alla Presidenza. Questa ne darà comunicazione ai soci nella prossima riunione, e nella riunione successiva sarà fatta la proclamazione a socio del postulante. Possono essere ammessi come soci, ditte, istituti e corpi morali.

6° — I soci possono essere annuali o perpetui. I soci annuali pagano una quota annua di L. 12 se residenti e di L. 10 se non sono residenti a Milano, oltre ad una tassa d'ingresso di L. 5, entro il primo trimestre dell'anno sociale. I soci perpetui versano una volta tanto L. 200. Le quote dei soci perpetui vengono capitalizzate. In caso di scioglimento della Società l'Assemblea generale dei soci decide dell'erogazione del fondo sociale.

7° L'obbligazione assunta da ogni socio annuale si intende continuativa, quando il socio non abbia mandato formale rinunzia per iscritto alla Presidenza, prima del 1° novembre.

8° — Quando un socio volesse sottoporre all'esame della Società proposte relative agli scopi sociali, ne darà avviso alla Presidenza, la quale le presenterà alla prossima riunione dell'assemblea.

9° — La Società Chimica di Milano è diretta e amministrata da una Presidenza composta di:

un Presidente
due Vicepresidenti
un Segretario
un Vicesegretario
un Cassiere
sei Consiglieri

eletti a maggioranza di voti nell'assemblea generale: essi rimangono in carica per un biennio. — Il Presidente, i Vicepresidenti, il Vicesegretario ed i sei Consiglieri non potranno essere rieletti se non trascorso un biennio dalla cessazione dell'ufficio.

Il Segretario ed il Cassiere sono rieleggibili.

La cessazione di una carica non impedisce la elezione del cessante ad un'altra.

10° — La Presidenza convoca entro marzo, con un preavviso di dieci giorni, i soci in assemblea generale, nella quale:

a) presenta il conto consuntivo dell'anno precedente e il preventivo del corrente;

b) procede alla rinnovazione dell'ufficio di Presidenza alla prescritta scadenza.

Le deliberazioni dell'assemblea generale si prendono a maggioranza di voti qualunque sia il numero dei soci intervenuti. Per le modificazioni allo Statuto è necessario in prima seduta almeno un quinto dei soci. Ogni socio può votare con scheda segreta e per corrispondenza.

11° — La Presidenza è radunata dal Presidente ogni qualvolta ve ne sia il bisogno; essa prende le misure che crede opportune per il buon andamento degli affari sociali e ne risponde davanti all'assemblea dei soci, delle cui deliberazioni è esecutrice.

Il Presidente rappresenta la Società nei rapporti coi terzi, ne dirige le adunanze, firma gli inviti di convocazione e gli atti della Società e li fa controfirmare dal Segretario.

In caso di impedimento il Presidente sarà sostituito dal Vicepresidente.

Il Segretario tiene i processi verbali delle sedute, e in sua assenza lo sostituirà il Vicesegretario: tra il Segretario e il Vicesegretario saranno divisi i lavori di amministrazione, corrispondenza, conservazione della Biblioteca, ecc.

DISPOSIZIONE TRANSITORIA.

12° — La sede della Società Chimica di Milano è in via S. Paolo 10 presso la Federazione delle Società scientifiche e tecniche di Milano.

Pergamena offerta al prof. PERKIN

dalle Società Chimiche di Roma, Milano e Torino nel cinquantesimo anniversario della scoperta della malveina.

Comunicazioni originali

NUOVA DISPOSIZIONE PER DETERMINARE L'UMIDITÀ DELLE FIBRE TESSILI.

Comunicazione del prof. **Giuseppe Gianoli**
fatta nella seduta del 1° dicembre 1906.

Il volume relativamente grande che occupano le fibre tessili e la impossibilità di ridurle in polvere per raggiungere la uniforme composizione non permettono di valersi dei metodi usuali di laboratorio per determinare l'acqua che vi è contenuta in base alla perdita di peso dopo la essiccazione. In ispecie per la seta, che offre sensibili differenze nel contenuto di materie igroscopiche fra le bave di uno stesso filo, si rende necessario di operare su quantità relativamente grandi. Basterà riflettere al fatto che la seta prelevata da uno stesso arcolaio e tratta dalla stessa qualità di bozzoli e nella stessa bacinella, mostrò contenere, in un'esperienza eseguita nel nostro laboratorio, 12,19 - 14,20 - 12,58 - 13,17 % di acqua. Da ciò appare giustificata la prescrizione di svolgere dalle matasse numerosi provini di 1 gr. per poterli mescolare innanzi di procedere alla presa del campione.

Fino ad ora occorrendo di essiccare gr. 25 a 30 di seta si poneva la fibra in un palloncino immerso in un bagno di acido solforico o di olio, riscaldato a 125°-130° C. e vi si faceva passare una corrente d'aria secca mediante un tubo che giungeva fino al fondo della fiala.

Ma dovendo esaminare parecchi campioni ad un tempo tale metodo riusciva incomodo, ed è perciò che pensammo di valerci della stessa disposizione che fu attuata negli Stabilimenti di stagionatura.

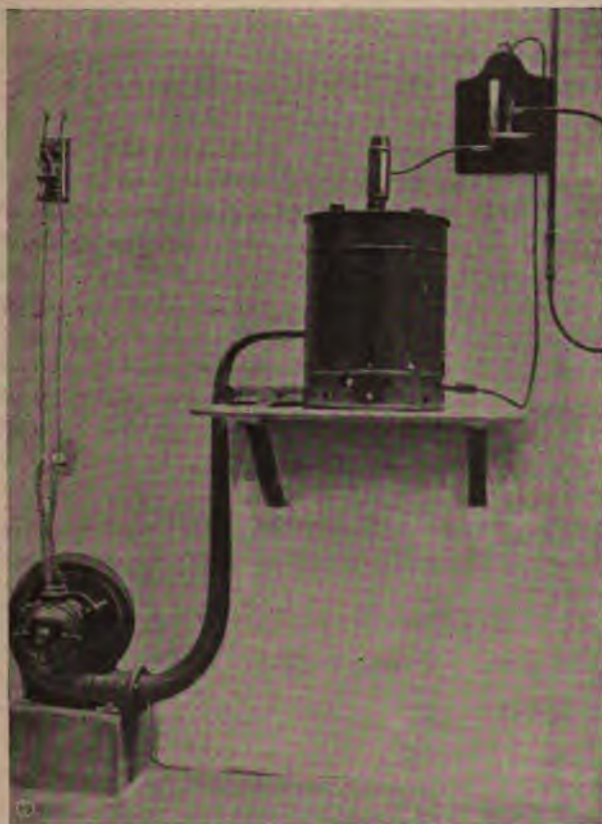
Dapprima credemmo di utilizzare un apparecchio di piccole dimensioni costrutto sul tipo di Talabot-Persoz-Rogeat, nel quale il campione di seta rimane appeso al braccio di una bilancia e immerso in una corrente d'aria calda. Ma non potendo evitare che l'aria esterna entri nell'apparecchio quando si interrompe la comunicazione col calorifero, la bilancia non si metteva stabilmente in equilibrio e le pesate riuscivano incerte. Codesto inconveniente non si presenta cogli apparecchi industriali più perfetti destinati a pesare gr. 100 a 250 di seta, perchè la spinta provocata dall'entrata dell'aria non si fa sentire in modo sensibile sul peso relativamente grande di seta. Obbligati a rinunciare alla disposizione fin qui seguita, ho fatto costruire un apparecchio di laboratorio fondato sul principio di forzare l'aria calda attraverso la fibra, secondo il sistema della Società Anonima Cooperativa per la stagionatura delle sete, che è stato adottato da pressochè tutti i principali stabilimenti d'assaggio dell'estero. Nell'intento di rendere più facile la pesata e per limitare il numero delle bilancie, preferimmo porre la fibra entro tubi di rame nichelato o meglio di alluminio, del diametro di cm. 5, lunghi cm. 20, le cui estremità, notevolmente rastremate (a 3-4 cm.), possono essere chiuse mediante coperchi e sfregamento. Questi tubi vengono applicati al coperchio di una piccola cassa cilindrica di rame nichelato del diametro di cm. 30, in cui arriva una corrente d'aria spinta da un ventilatore centrifugo o meglio del tipo Root, la quale circola prima in serpentino di rame riscaldato da un fornello a gas. (vedi la figura).

Il serpentino è disposto orizzontalmente sulla fiamma e comunica col fondo della cassetta, nella quale a metà altezza, trovasi un diaframma bucherellato destinato a distribuire uniformemente la corrente d'aria alle diverse aperture d'innesto dei tubi di essiccamento. Prima di applicare i tubi alla cassetta conviene riscaldare l'apparecchio a 120° senza far agire il ventilatore ed in appresso la temperatura sale rapidamente da 135° a 140° C. senza tema di oltrepassarla, per effetto del regolatore a mercurio.

La resistenza che la fibra oppone all'uscita dell'aria provoca una pressione nell'interno dell'apparecchio corrispondente a 50-60 mm. d'acqua ed in tali condizioni la corrente d'aria non può formarsi facili passaggi, sicchè la eliminazione dell'acqua avviene uniforme.

Colle dimensioni assegnate all'apparecchio, l'essiccazione è completa dopo mezz'ora e si possono perciò rimettere i coperchi alle due estremità ed attendere il raffreddamento in un essicca-

tore ordinario, a campana. La pesata si fa con tutto comodo perchè le chiusure a sfregamento si mostrano sufficienti a impedire il riassorbimento dell'umidità.

Per renderci conto del funzionamento e per verificare se i risultati che si ottengono coincidono con quelli che si hanno

pesando quantità maggiore di seta negli apparecchi industriali, abbiamo determinata l'umidità in 6 matassine di seta, prelevata da una stessa partita ed abbiamo ottenuto i seguenti risultati:

	Peso naturale	Dopo essiccazione	Umidità %
gr.	26,486	23,765	11,449
"	36,432	23,713	11,466
"	19,539	17,536	11,422
"	24,854	23,301	11,447
"	55,099	22,516	11,471
"	25,230	22,624	11,518
		133,455	

Riuniti questi campioni li abbiamo stagionati nuovamente in un apparecchio di grandi dimensioni destinato agli assaggi industriali e potemmo constatare che il peso secco era di gr. 133,500 e che perciò la differenza era affatto trascurabile, essendo $\frac{1}{2944}$.

In seguito credemmo utile accertare se ripetendo la stagionatura sullo stesso campione si ottenevano eguali risultati, tanto sulle sete crude come su quelle sgommate.

Ebbimo infatti:

Seta cruda.

Peso naturale	Dopo essiccazione		Umidità %
gr. 24,778	1ª stagionatura	gr. 22,423	10,502
	2ª "	" 22,421	10,512
gr. 24,523	1ª stagionatura	" 22,229	10,319
	2ª "	" 22,219	10,369
	3ª "	" 22,198	10,473
gr. 25,132	1ª stagionatura	" 22,746	10,489
	2ª "	" 22,742	10,509
	3ª "	" 22,738	10,528

Seta sgommata.

Peso naturale	Dopo essiccazione		Umidità %
gr. 15,213	1ª stagionatura	gr. 13,913	9,343
	2ª "	" 13,909	9,375
	3ª "	" 13,905	9,406
gr. 14,577	1ª stagionatura	" 13,451	8,371
	2ª "	" 13,451	8,371
	3º "	" 13,448	8,395

La lieve diminuzione di peso che si verifica ripetendo la essiccazione trova spiegazione nella alterabilità e volatilità di alcuni componenti della seta, dimostrata in una precedente nostra memoria [1].

Nell'apparecchio descritto la temperatura della camera d'aria sovrastante al diaframma segna quasi costantemente 10 gradi più della temperatura dell'interno del tubo caricato e se si lascia completamente aperta la bocca superiore di quest'ultimo, si ha una differenza di 7 a 8 gradi fra la base e la sommità del tubo, ma limitando con un coperchio forato la sezione d'uscita dell'aria

---

(1) *Bollettino di Sericoltura*, 1906, N. 17, 19 e 23, e *Revue générale des matières colorantes*, 1906, pag. 199.

fino a ridurla ad un foro di 7 mm., questa differenza scompare pressochè completamente.

Apposite esperienze eseguite innestando anche 4 tubi provano che la temperatura si mantiene abbastanza uniforme in tutti, quando la quantità di seta caricata è la stessa e la resistenza opposta all'aria rimane ognora costante.

Siccome la seta sgommata è più suddivisa e più soffice, ostruisce maggiormente i tubi rispetto a quella cruda; così in luogo di 25 grammi se ne devono impiegare soltanto 15, e se la quantità di seta che si vuole essiccare è minore, è consigliabile di valersi di tubi corrispondentemente più piccoli.

La possibilità di determinare l'acqua in parecchi campioni di filato torna specialmente importante per quelle esperienze nelle quali interessa di stabilire l'aumento o la diminuzione di peso che le fibre presentano dopo determinati trattamenti. Tale è il caso delle prove di sgommatura e della determinazione della perdita che la seta cruda subisce lavandola coll'acqua per accertare se contiene sostanze solubili, aggiunte allo scopo di aumentarne il peso od anche per accertare la proporzione di materie grasse, mediante esaurimento coi solventi eterei. Codesti assaggi hanno acquistato importanza commerciale per il controllo dei filati di seta, in seguito alle ricerche sulla composizione delle sete genuine, comunicate lo scorso anno al Congresso internazionale di Torino sui tessuti di seta pura, in base alle quali furono concretate le norme per giudicare la purezza dei filati, che ebbero la sanzione del Governo francese e dei Direttori delle stagionature.

È inutile avvertire che la disposizione da noi adottata può servire utilmente anche per le altre fibre tessili, sia in fiocco come filate e tessute, nonchè per la carta, la cellulosa, le pelli e i cuoi.

Dal Laboratorio per le esperienze sulla seta della Società Cooperativa per la stagionatura e l'assaggio delle sete in Milano.

SULLE CAUSE DI ERRORI INERENTI AL PROCESSO KERNER-WELLER PER LA RICERCA DELLE BASI ISOMERE DELLA CHININA NEL SOLFATO DI CHININA.

Nota di **P. Biginelli**

letta nella seduta del 9 febbraio 1907.

Nell'analisi del solfato basico di chinina, specialmente nella parte che riguarda la determinazione delle impurezze in alcaloidi secondari della china, la maggior parte delle farmacopee adoperano il saggio Kerner-Weller; esse sono però molto discordi nelle esigenze del risultato di tale saggio e quindi nelle tolleranze.

Il saggio, è bene ricordarlo, si fonda sulla maggiore solubilità dei solfati degli alcaloidi secondari della china nell'acqua in confronto di quello di chinina, e viceversa sulla maggiore solubilità dell'alcaloide chinina in confronto degli altri nella soluzione ammoniacale 10 %.

Discrepanze della natura sopracitata si verificano talora nella stessa farmacopea fra due edizioni consecutive. Un esempio marcato di quest'ultimo fatto si è avuto colla Farmacopea austriaca, la quale mentre colla settima edizione tollerava come risultato del saggio Kerner l'impiego di cc. 7 $^1/_2$ di ammoniaca densità 0,96, colla edizione ottava, uscita da pochi mesi, le esigenze in proposito aumentarono quasi del doppio, e richiede che per un giudizio affermativo sulla qualità di un chinino, debbano bastare soltanto cc. 4 della stessa ammoniaca per ottenere completa soluzione. Quindi la stessa Farmacopea austriaca, con una edizione, come apparirà dal quadro che segue, occupava uno dei due primi posti nelle tolleranze, ora invece coll'ultima edizione occupa uno dei due primi nelle esigenze.

A complemento di quanto si è detto sopra si riportano ancora nel quadro che segue le quantità di ammoniaca richieste dalle diverse farmacopee che adottano lo stesso saggio Kerner.

Farmacopea		edizione		cc.	di NH_3 d. 0,96 a 15°
Farmacopea	austriaca	edizione	VII	cc. 7,5	di NH_3 d. 0,96 a 15°
„	„	„	VIII	„ 4	id.
„	tedesca	„	IV	„ 4	id.
„	svizzera	„	III	„ 6	id.
„	Stati Uniti	„		„ 7	id.
„	olandese	„		„ 5	id.
„	rumena	„	III	„ 4	id.
„	giapponese	„		„ 7,5	id.
„	italiana	„		„ 7	id.

Dal presente quadro appare come in fatto di tolleranza in alcaloidi secondari della china nel chinino le Farmacopee germanica, rumena e austriaca (VIII edizione) sono le più esigenti, e la giapponese e l'austriaca (VII edizione) sono le più tolleranti.

Fra le grandi esigenze delle prime e le tollerenze di queste ultime stanno tutte le esigenze delle altre farmacopee.

Ora, come si possono spiegare queste esigenze e come al contrario si possono ammettere alcune tolleranze? Ecco le questioni che si è proposto di studiare l'autore e che crede di avere per la maggior parte spiegate colle numerose esperienze descritte nel lavoro comunicato alla sezione VIII B. (Chimica farmaceutica) del 6° Congresso di chimica applicata.

Per trovare le cause delle suddette discrepanze l'autore passa in rivista il saggio Kerner-Weller in tutte le sue operazioni e di ciascuna ne studia tutti i dettagli e talora in condizioni un po' diverse da quelle del saggio stesso. In tal modo viene a dimostrare tutta l'importanza di ogni singola operazione ed il rigore che si deve annettere nella esecuzione della medesima alfine di ottenere risultati confrontabili.

L'autore nel suo lungo lavoro tratta anche di questioni già studiate da altri, ma secondo lui non sufficientemente chiarite. Per esempio: dimostra il limite della influenza dell'acqua di cristallizzazione di un chinino sul risultato del saggio Kerner e viene con ciò a dimostrare l'importanza dl operare sempre sopra chinino sfiorito, cioè sopra il composto di chinino più stabile; indica perciò il modo sicuro per ottenerlo. Dimostra inoltre la necessità di misurare con un certo rigore la quantità di acqua necessaria per l'esecuzione del saggio; ma più specialmente si ferma a far rilevare la grande necessità di mantenere ben fissa la temperatura del bagno durante il riscaldamento della soluzione chininica, e di fissare anche bene il tempo del raffreddamento. Perciò dimostra quali possono essere gli inconvenienti

di un riscaldamento inferiore o superiore di 50°-60° com'è indicato dalle farmacopee e di lasciare per un tempo più o meno lungo poi pel raffreddamento della soluzione a temperatura ordinaria e a 15°. Fa vedere ancora come il riscaldamento a temperatura di 50°-60° sia insufficiente, in certi casi, per scomporre certi sali doppi, per cui propone di elevare la temperatura di riscaldamento fra 70°-80° per comprendere precisamente anche questi.

L'autore poi, nel far rilevare la grande influenza dei filtri di tela e di carta sulle soluzioni chininiche e quindi sul risultato del saggio Kerner, indica il modo di ridurre al nulla tale influenza e quindi il modo di ottenere risultati uniformi e confrontabili anche adoperando filtri formati da carte diverse.

Dimostra poi la necessità di mantenere costante la temperatura di 15° delle due soluzioni chininica e ammoniacale non soltanto all'atto della loro unione, ma ancora durante il periodo della loro mescolanza che deve essere fatta molto dolcemente. A questo proposito non tralascia di far rilevare gli inconvenienti di una mescolanza più o meno agitata delle due soluzioni e di descrivere i composti che si formano nei diversi casi. Prova in fatto che si forma idrato di chinina con 3 H^2O nel caso di agitazione molto dolce e idrato di chinina con 8 H^2O, quasi insolubile, nel caso di agitazione forte, anche quando la quantità di ammoniaca è in piccolo eccesso. Rileva perciò tutta la gravità di tale operazione per un giudizio sopra un chinino; di fatto solo per essa, di uno stesso chinino, si possono avere risultati molto diversi, poichè tale operazione ha l'inconveniente di non potersi determinare in modo assoluto per tutti.

Per ultimo l'autore, avendo trovato che tutti i chinini da lui analizzati (N. 14) contenevano dal più al meno sostanze estraibili con l'etere di petrolio, fra cui alcaloidi liberi, e inoltre che contengono sali minerali solubili, studiò e dimostrò l'influenza di tali sostanze che sono inerenti alla lavorazione del chinino sul risultato del saggio Kerner, indica la necessità ed il modo di determinarne la quantità e vorrebbe quindi fosse fissata la tolleranza oltre la quale sono possibili sofisticazioni per mezzo degli alcaloidi secondari della china.

Per tutte le ragioni esposte conclude l'autore che il processo Kerner-Weller è molto delicato e in qualche caso difettoso, e che per il giudizio sopra un chinino, circa la quantità di impurezze in alcaloidi secondari della china, è insufficiente. Perchè possa servire deve essere sempre accoppiato alla prova di solubilità in alcool e cloroformio e alla determinazione quantitativa

delle sostanze inorganiche solubili; la prima per scoprire i sali ammoniacali, la seconda per i sali solubili fissi che tutti alterano sfavorevolmente il risultato del saggio Kerner.

Per l'esecuzione del saggio poi avverte che:

1° Il chinino sia completamente sfiorito per evitare errori nelle pesate del chinino stesso ed evitare la leggera influenza che l'acqua di cristallazione esercita sul saggio;

2° Che la quantità di acqua necessaria pel saggio sia misurata con una certa esattezza;

3° Che la temperatura del riscaldamento della soluzione sia mantenuta ben fissa, chè col variare di essa si possono avere risultati molto diversi;

4° Che sia bene fissato prima il tempo del raffreddamento della soluzione, e poi la durata precisa della sua permanenza in bagno a 15°;

5° Che i filtri di tela o di carta siano sempre della stessa natura e delle stesse dimensioni;

6° Che la temperatura delle due soluzioni chininica ed ammoniacale sia mantenuta a 15° anche durante la loro mescolanza;

7° Che la mescolanza delle due soluzioni avanti citate sia fatta molto dolcemente per evitare la formazione dell'idrato di chinina con 8 H^2O poco solubile.

L'autore inoltre basandosi sopra i risultati delle numerose esperienze descritte nel lavoro sopra citato viene alle seguenti considerazioni:

1° Che due risultati identici ottenuti sopra chinini diversi non indicano sempre eguale quantità di impurezze, ma varia anche per qualità perchè non tutti gli alcaloidi secondari della china sono egualmente sensibili all'azione della soluzione ammoniacale;

2° Che risultati identici sopra chinini diversi non indicano sempre eguali quantità e qualità di impurezze, perchè tali risultati possono dipendere da proporzioni diverse fra la quantità di alcaloidi liberi e quella dei sali minerali solubili, che entrambe alterano, ma in senso opposto il risultato del saggio Kerner;

3° Che secondo il saggio Kerner un chinino puro che contenga chinina pura libera, può essere dichiarato cattivo;

4° Che il saggio Kerner è un saggio incompleto anche per scoprire gli alcaloidi secondari della china; ad esso devono essere sempre accoppiate la determinazione quantitativa delle ceneri e la prova della solubilità del sale, specialmente nella miscela di alcool e cloroformio.

Perciò l'autore propose ai membri della sezione VIII de
6° Congresso di chimica applicata che nell'analisi del solfat
basico di chinina, allo scopo di rendere più utili ed uniformi
risultati specialmente quelli del saggio Kerner-Weller:

1° Che venga indicato l'uso del chinino sfiorito non sol
tanto per il saggio Kerner, ma per tutti i saggi della solubilità
poichè fra chinino e chinino, a seconda dell'acqua che conten
gono, si può avere in un gramma di sale un decigramma in pi
o in meno, quantità che talora può portare le sue conseguenz
favorevoli o contrarie all'accettazione di esso;

2° Che la temperatura del riscaldamento delle soluzion
chininiche, invece di 50°-60°, sia portata fino a 70°-80° (la Far
macopea austriacaa VIII edizione, uscita in questi mesi, gi
propone il riscaldamento fra 60°-65°) per abbracciare quei cas
che l'autore ha trovato, in cui la scomposizione dei sali dopp
non avviene completa fra 50°-60°;

3° Che venga fissato, oltrechè il tempo del raffreddament
delle soluzioni chininiche in bagno a 15°, pure quello del raffred
damento a temperatura ordinaria al fine di tener conto dell
velocità di cristallizzazione del solfato basico di chinina, la qual
ha pure influenza sul risultato del saggio Kerner;

4° Che nella esecuzione del saggio Kerner la quantità d
chinino da adoperarsi sia portata a 3-4 gr. con cc. 30-40 di acqu
onde ottenere una quantità maggiore di soluzione e quindi pote
agire sopra le ultime porzioni del filtrato, per rendere quas
insensibile l'azione del filtro;

5° Potendo un chinino essere dichiarato impuro, per i
saggio Kerner, anche se contiene alcaloidi liberi e quindi anch
chinina, così per il caso che il risultato del saggio fosse nega
tivo, propone la prova della estrazione di una parte determi
nata di chinino con etere di petrolio, di assaggiarne qualitati
vamente il residuo della distillazione di esso e, se sarà il caso
di rifare il saggio Kerner sul residuo di chinino lavato;

6° Propone in ultimo per tutte le farmacopee la prova
della determinazione quantitativa delle ceneri, come è indicat
dalla Farmacopea italiana, ultima edizione, ma riducendo la per
centuale di tolleranze da 0,16 a 0,10 %.

Roma, Laboratorio chimico della Sanità pubblica.

CONTRIBUTO ALL'ANALISI DELLE SETE TINTE.

Comunicazione del prof. **G. Gianoli**
fatta nella seduta del 9 febbraio 1907.

Fra i voti emessi al Congresso internazionale, tenutosi a Torino nel settembre del 1905, sui tessuti di seta pura primeggia quello di fornire al pubblico il modo di riconoscere la purezza delle sete che acquista e di giudicare se le stoffe offrono la voluta garanzia di resistenza.

La soluzione di siffatto problema riuscirà indubbiamente facilitata allorchè saranno rimosse le incertezze che si hanno tuttora sull'esattezza dei metodi per la determinazione delle sostanze che la fibra ha fissate durante la tintura o nelle operazioni che hanno per iscopo di accrescere artificialmente il volume od il peso della seta nella fabbricazione dei tessuti di poco costo.

In alcune precedenti ricerche noi abbiamo mostrato che ricorrendo alla determinazione dell'azoto (1) per risalire al contenuto di fibra pura, oppure valendosi di opportuni metodi di scarica i risultati si accordano abbastanza bene con quelli dedotti dalla numerazione delle bave di cui sono formati i fili.

Ma dopo che Gnehm, Weber, Müller e Zell riconobbero che l'acido fluoridrico scioglie facilmente il silicofosfato di stagno, molti credettero che il metodo di scarica fondato sull'impiego di questo reattivo fosse di applicazione generale e che per la esattezza e la rapidità di esecuzione dovesse essere preferito a qualunque altro.

L'attendibilità di questo metodo fu controllata da nuove ricerche, e per ciò che riguarda le sete caricate col processo Neuhaus, il dott. W. Dürsteler (2) affermò che con due bagni di HFl al 2 % gli è riuscito possibile di spogliare completamente dallo stagno i campioni di seta esaminati, ma nelle sue conclusioni aggiunse

(1) *Laboratoire d'Etude de la Soie de Milan. Compte rendu des recherches faites de 1894 à 1899*, pag. 14

(2) Dott. W. DÜRSTELER, *Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seide-Zürich*, 1905, pag. 32.

che bastano piccole modificazioni nei processi di carica perchè siffatto reattivo si mostri insufficiente.

Risultati non differenti furono pure denunziati da J. Persoz in uno studio su questo stesso soggetto [1]. Egli afferma che nel maggior numero delle sete esaminate le materie minerali rimanevano in proporzione ancora notevole, e solo in casi eccezionali e forzando la concentrazione dell'acido fluoridrico gli riuscì di togliere completamente la carica minerale.

Non esclude che le maggiori difficoltà incontrate rispetto ai primi sperimentatori siano dovute all'avere egli operato su stoffe tinte da parecchio tempo, ma dall'insieme delle ricerche fatte è indotto a ritenere che il metodo d'analisi non è di applicazione generale e non offre sufficienti garanzie di esattezza.

Siccome gli accennati autori operarono su sete delle quali era loro sconosciuto il metodo seguito dal tintore nella carica, non rimaneva altro mezzo per chiarire le cause del diverso comportamento osservato, che di eseguire le prove di scarica su sete trattate coi sali di stagno in differenti condizioni.

Come facilmente potevasi supporre, la solubilità dei composti di stagno deve essere influenzata dal modo con cui sono fissati gli ossicloruri e l'idrato stannico, ed è perciò che sapendo come l'acido metastannico offra maggiore difficoltà a sciògliersi rispetto all'idrato, al fosfato ed al silicato, credemmo opportuno di far variare il modo con cui si provoca la precipitazione del sale stannico facendo le prove di scarica su matasse di seta che subirono il trattamento coi sali di stagno, sia provocando la dissociazione del cloruro stannico mediante la diluizione a freddo od a caldo, coll'intervento o meno di sapone, sia ricorrendo a bagni di carbonato di soda, fosfato e silicato di soda, solfato sodico, od a miscela di fosfato e carbonato sodico, oppure di silicato e carbonato.

Di questi assaggi si è occupato il dott. Colombo di questo laboratorio, il quale ha preparato le matasse da scaricare, sottoponendole a tre bagni successivi di cloruro stannico a 28° Bé, alternati a lavaggi con acqua e coi diversi sali che si impiegano per la fissazione dell'accennato mordente metallico.

La scarica venne fatta con un bagno di HFl all' 1,8 % per 20 minuti a 50°-60° C. susseguito da altro di HCl al 5 % per la stessa durata e per la stessa temperatura.

I risultati ottenuti sono qui riassunti e rappresentano la media di parecchie determinazioni

---

[1] *Revue générale des matières colorantes*, 1906, pag. 321.

Modo di fissazione dello stagno	*Ceneri riferite a 100 di fibroina* Prima della scarica	Dopo la scarica	Percentuale delle ceneri rimaste
Bagni d'acqua distillata a freddo .	23,21	12,25	52,77
" " " 93° C.	32,99	27,77	84,17
" " " fredda susseguiti da bagni di sapone al 3 % e 5 % NH_3	23,21	11,85	51,05
Bagni d'acqua la cui crudezza è 16° [1] susseguiti da un bagno di SO_4Na_2 a 12° Bè a 70° C.	33,19	23,00	69,20
Bagni d'acqua la cui crudezza è 16° susseguiti da bagni di CO_3Na_2 a 5° Bè a 15° C.	24,10	7,51	31,16
Idem, idem	21,37	5,69	26,62
Bagni d'acqua la cui crudezza è 16° susseguiti da bagni di CO_3Na_2 a 5° Bè a 40° C.	31,44	16,71	53,14
Bagni d'acqua la cui crudezza è di 16° susseguiti da bagni di fosfato di sodio (bibasico) a 5° Bè ed a 65° C.	46,51	0,52	1,11
Bagni d'acqua la cui crudezza è di 16° susseguiti da bagni di fosfato sodico a 5° Bè e a 65° C. e da altrettanti di silicato sodico a 4° Bè a 45° C.	58,04	0,40	0,68
Bagni d'acqua la cui crudezza è di di 16° susseguiti da bagni di fosfato sodico a 5° Bè alla temperatura 65° C., nonchè di solfato di alluminio a 5° Bè e a 55° C. e di silicato di soda a 4° Bè e a 45° C.	92,78	0,16	0,17

Laddove il mordente di stagno è fissato col carbonato sodico anche l'applicazione del metodo di scarica indicato dallo Zell non vale a spogliare la seta dalle materie minerali fissate. Infatti, avendo esaurito un campione con HFl all' 1 % e con HCl al 5 % e passata poi la seta in bagno bollente di sapone al 3 % per un'ora e successivamente nella soda a 1° Bè a 70° C., le ceneri del campione caricato passarono da 21,10 % a 10,02 %, cioè rimase indisciolto il 41,57 % di materie minerali; egual-

[1] Gradi idrometrici francesi.

mente impiegando il metodo adottato dal dott. Dürsteler, cioè dando due bagni di HFl al 2 % a 50°-60° C. e sopprimendo quello di HCl al 5 %, le ceneri da 24,10 % si ridussero a 9,14 % e sulla fibra rimase il 37,92 % di materie minerali.

Anche ricorrendo a bagni di HFl più concentrati i risultati furono ancora incompleti colle sete caricate, che subirono i trattamenti con $CO_3\ Na_2$:

Reattivi impiegati	*Ceneri riferite a 100 di fibroina*		Percentuale delle ceneri rimaste
	Prima della scarica	Dopo la scarica	
Bagni di HFl al 6 % a 50°-60° C. per 30 minuti susseguiti da HCl al 5 %	24,10	3,61	14,49
Bagni di HFl al 6 % a 50°-60° C. per 30 minuti susseguiti da HCl al 5 %	21,50	4,01	18,18

Le condizioni di solubilità dei composti di stagno sono peggiorate anche nel caso che venga aumentata l'alcalinità del fosfato sodico con carbonato di sodio.

Infatti, avendo aggiunto alla soluzione di fosfato di soda a 5° Bè $^1/_4$ del suo volume di carbonato di soda a 5° Bè, la seta caricata che lasciava 27,35 % di ceneri, dopo il trattamento coll'HFl diede 2,45 % di materie minerali, cioè trattenne l'8,96 % della carica.

Per contro l'introduzione del carbonato sodico nel bagno di silicato di sodio oppure, secondo la patente K. Carstanjen (¹), l'aggiunta di solfato sodico al bagno di $Sn\,Cl_4$ non pregiudicano la solubilità, come appare dai seguenti risultati:

	Ceneri		Percentuale delle ceneri rimaste
	Prima della scarica	Dopo la scarica	
Carica con $SnCl_4$ a 28° Bè fissato con silicato a 5° Bè con $^1/_4$ del volume di $CO_3\ Na_2$ a 5° Bè ed a 60° C. .	66,14	0,35	0,52
Carica con $SnCl_4$ a 30° Bè formato con due parti di $SnCl_4$ a 50° Bè ed una di $SO_4\ Na_2$ cristallizzato, fissato con fosfato a 6° Bè a 70° C.	58,55	0,22	0,37

Dai risultati ottenuti appare che allorquando il mordente di stagno viene fissato mediante la dissociazione operata dal-

(¹) *Färber Zeitung*, 1905, pag. 94.

l'acqua, con o senza sapone, od in presenza di carbonato sodico o di fosfato eccessivamente alcalino e laddove non trova le condizioni per convertirsi completamente in silicato od in fosfato od in una miscela di questi due sali, il trattamento coll'acido fluoridrico non permette di spogliare completamente la seta dell'ossido di stagno fissato e perciò il metodo che offre ancora maggiori garanzie di esattezza rimane quello fondato sulla determinazione dell'azoto proposto da Saint Claire Déville nel 1878. Questo metodo non è applicabile alle sete contenenti cianuri od altre materie organiche azotate, se non dopo averle sottoposte ad un trattamento alcalino.

In base alle esperienze eseguite in questo laboratorio e che ci proponiamo di pubblicare prossimamente non occorre di raggiungere la completa ossidazione della fibra, bastando col metodo Kjeldahl una ebollizione con acido solforico concentrato di cinque minuti per avere tutto l'azoto spostabile dagli alcali, sicchè il controllo dei tessuti di seta a vantaggio del pubblico può essere fatto in poco più di un'ora.

LA COMPOSIZIONE CHIMICA DEL LATTE DEL LODIGIANO E TERRITORI FINITIMI.

Nota di **G. Cornalba**

letta nella seduta del 9 marzo 1907.

In tutti i congressi nazionali ed internazionali d'industria del latte e d'igiene, si presenta sempre l'ardua questione della composizione del latte in rapporto ai regolamenti d'igiene per la vendita al consumo diretto e per la valutazione razionale di esso nell'industria e si formulano voti perchè vengano allargate e sistematicamente condotte ricerche analitiche sulla produzione lattifera delle diverse plaghe, affinchè in una larga messe di dati tra loro coordinati si abbia la possibilità di cavare con la maggiore approssimazione la media composizione del latte di una data plaga. Un liquido come il latte, la cui composizione, subordinata a tante e tante circostanze, è variabilissima, si capisce che dia tanto da torcere al legislatore, il quale deve stabilire delle norme tassative per il suo commercio; ed infatti, malgrado tutta

la buona volontà, i regolamenti di polizia sanitaria prestano spesso il fianco a critiche assai serie in materia di latte.

E l'estrema variabilità di composizione è inoltre una difficoltà che finora si presenta pressochè insormontabile per l'applicazione del principio di valutare il latte in base ai suoi principî immediati e specialmente al grasso e alla caseina. Veramente in molte località si è introdotto da parecchi anni il sistema di valutare il latte in base al suo contenuto di grasso, ma se questo sistema può andare in quelle regioni dove si ha di mira soltanto la fabbricazione del burro, esso è insufficiente e non si può applicare dove si fabbricano formaggi mezzo grassi e grassi. Qui la caseina è un elemento precipuo per la valutazione del latte ed essa va presa in considerazione come il grasso. Se dal punto di vista igienico interessa conoscere la somma dei principî costitutivi del latte, dal punto di vista industriale interessa conoscere insieme col grasso anche la quantità di caseina coagulabile che è quella che effettivamente si traduce in formaggio.

Se noi ci facciamo ad esaminare la composizione dei latti di quei territori ove fu fatto uno studio analitico molto esteso, vediamo che le cifre di composizione presentano delle differenze assai larghe da luogo a luogo, e quindi diversi devono essere i criteri da seguire nel valutare questo latte tanto dal punto di vista igienico che da quello industriale.

Per dare alcuni esempi, il dott. Texeira, in un recente suo studio sull'industria del latte a Perugia, ha trovato diversità di composizione tra i latti prodotti entro la città e quelli prodotti fuori e dà le seguenti medie:

	Per i latti prodotti in città	per quelli prodotti fuori
Acqua	86,90	87,10
Residuo secco . . .	13,10	12,90
Residuo secco magro	9,10	9,30
Grasso	4,00	3,60
Albuminoidi totali .	3,75	4,00
Peso specifico . . .	1,032	1,033

Il dott. Rossi, chimico municipale di Padova, da una serie assai numerosa di analisi eseguite sui latti destinati al consumo per la città di Padova nel 1904, deduce le seguenti medie:

Peso specifico.	1,0326
Acqua	86,558
Residuo secco totale	13,442
Grasso	3,870
Residuo secco magro	9,572

Il dott. A. Frassi per la città di Parma nel 1903:

Peso specifico	1,0305
Acqua	87,400
Residuo secco	12,600
Grasso	4,026
Residuo secco magro	8,574

Il dott. Angelo Agrestini della città di Urbino (analisi eseguite nel biennio 1894-1896) dà come media di quel territorio le seguenti cifre:

Peso specifico	1,0313
Acqua	86,740
Residuo secco	13,267
Grasso	3,977
Albuminoidi totali	3,713
Residuo secco magro	9,290

Per il territorio di Sassari il dott. Piccardi dà queste cifre che sono le più alte come media di composizione del latte di vacca:

Peso specifico	1,034
Acqua	85,786
Residuo secco	14,214
Grasso	3,723
Albuminoidi	6,025

Come si vede, le variazioni della composizione media del latte oscillano da regione a regione entro limiti assai larghi, dal che consegue che i criteri i quali devono guidare il legislatore nello stabilire i requisiti che devono avere o meglio che si devono richiedere per i latti destinati al consumo diretto occorre siano basati soprattutto sulla conoscenza profonda della produzione di un dato territorio e delle condizioni nelle quali essa si esplica. Perchè sappiamo che le variazioni della composizione chimica del latte dipendono dalle diverse condizioni orografiche, agricole e biologiche del territorio in cui si produce.

Essendo regioni di diversa orografia e conseguentemente con diversa fisionomia agricola quelle d'Italia, si capisce che in essa la produzione del latte rispecchi le condizioni dell'ambiente e si presenti con caratteri speciali per ciascun territorio; perciò i regolamenti dovrebbero contemplare le condizioni di ciascuno e non possono avere un'impronta generale.

Con ciò facilmente si spiega come spesso i regolamenti siano in contraddizione con la realtà dei fatti, appunto perchè basati sulla media composizione del latte comunemente accettata e dalla quale le diverse regioni d'Italia si scostano più o meno largamente.

***

Come si comporta la composizione del latte nella zona irrigua lombarda, la cui produzione si stacca tanto nettamente per i suoi caratteri da tutte le altre regioni d'Italia?

In nessun'altra regione d'Italia la produzione del latte ha raggiunto quello sviluppo e quella intensità con cui si presenta nell'agro lodigiano e territori finitimi, costituenti la così detta zona irrigua lombarda. Qui il sistema agricolo si impernia soprattutto sulla produzione dei foraggi, i quali vengono utilizzati quasi esclusivamente nella produzione del latte.

Perciò presso ogni azienda agricola è installata una mandria di vaccine più o meno numerosa a seconda della grandezza di quella. Possiamo calcolare in cifra tonda una mandria di 50 vaccine per ogni mille pertiche di fondo coltivate, pari ad ettari 65 circa. Le bergamine con un numero di vacche da 40 a 100 sono le più numerose; però ve ne sono parecchie di un numero maggiore, alcune oltrepassano anche le 200, come ve ne sono di quelle con un numero di vaccine molte inferiore a 40. Il sistema è la stabulazione permanente, interrotta per un periodo di 40-50 giorni nell'autunno, nella quale stagione le mandre vanno a pascolare le erbe quintarole: il regime alimentare è verde nell'estate e presso molte aziende misto, perchè si vuole completare la razione verde con una mezza razione di fieno maggengo; d'inverno è secco, salvo nei paesi marcitori, dove si può tenere un regime misto per quasi tutto l'anno; d'inverno presso molte aziende il regime secco è completato con foraggi concentrati.

Non abbiamo dati statistici per esprimere in cifre attendibili il valore enorme della produzione lattifera di questa zona fra le italiche privilegiata, che dai suoi prati lussureggianti cava quattro ed anche cinque prodotti all'anno e speriamo che presto la statistica agraria iniziata dagli enti agrari locali si completi anche da questo importante punto di vista.

Il prodotto annuo per capo di bestiame lattifero si può calcolare mediamente in 3000 litri, e, per dare un'idea dei fiumi di latte che dalle stalle si riversano ogni giorno nei caseifici e alle città, credo di non esagerare di troppo affermando che il solo

circondario di Lodi, della superficie di 80.000 ettari circa, produce giornalmente una quantità di latte che la cifra di 4000 ettolitri stimo sia quella che più rispecchia il vero.

Solo una parte piccola della produzione della zona lombarda viene smaltita in natura per il consumo diretto nelle città; l'altra viene tutta sfruttata nell'industria del caseificio. Una volta quest'industria era pressochè tutta confinata nei casoni dove si fabbrica grana e burro; ora questo sistema si è ristretto; altre lavorazioni sono state introdotte, si è diffusa la grande industria, in modo che abbiamo il caseificio più multiforme e svariato possibile.

Le ricerche sulla composizione chimica del latte in una zona dove la sua produzione ha tanta importanza presenta un grande interesse non solo dal punto di vista igienico, ma anche da quello industriale.

Non abbiamo una larga messe di dati analitici delle diverse zone lombarde dai quali si possa dedurre una cifra attendibile che possa rappresentare la media composizione per ciascun territorio della regione. Soltanto per la zona di Locate Triulzi abbiamo pubblicate, e lo furono sull'*Annuario* di questa Società, le poderose relazioni dell'ing. Billitz e del dott. Bertocchi che riportarono l'uno le analisi del decennio 1892-1902 nella ragguardevole cifra di 187.610 campioni, e l'altro quelle dell'anno 1903, con 4700 campioni per la zona di Locate, e 18.618 per le zone di Milano.

La media composizione per i tre gruppi è stata la seguente:

	I	II	III
Peso specifico	1,0315	1,0317	1,0316
Grasso.	3,55	3,61	3,70
Residuo secco totale .	12,36	12,52	12,61
" " magro .	8,81	8,91	8,91

Certo che altre grandi latterie avranno dati abbondanti per zone diverse ma essi non furono resi di pubblica ragione.

Se noi esaminiamo queste medie rispetto a quelle di altre località constatiamo che il latte prodotto nelle zone da esse contemplate è più povero in principii fissi, il che spiega che l'intensità della produzione è a scapito della qualità; ma risulta altresì che la media composizione si allontana di molto dalla media data da tutti gli autori e comunemente accettata, e che è in contraddizione patente con alcune disposizioni del regolamento, specialmente per quanto riguarda il residuo secco non grasso, come i due autori sopracitati hanno ampiamente dimostrato.

Ma un'altra osservazione si deve fare, ed è che l'abbassamento del residuo secco magro è dovuto ad un difetto sensibile di albuminoidi nel latte, difetto che è tale in rapporto alla cifra media comunemente data di 3,90 (3,50 caseina + 0,40 albumina).

Ed infatti se noi prendiamo il residuo magro nei suoi elementi costitutivi constatiamo che le plaghe di Locate Triulzi e di Milano presentano il difetto di albuminoidi di sopra lamentato. Ed infatti stabilendo nelle cifre di 4,70, 0,75 e 0,25 rispettivamente lo zuccaro di latte, le ceneri e le sostanze azotate non proteiche, che non subiscono, come io ho potuto constatare delle oscillazioni sensibili, il residuo sarebbe così scomposto:

	I gruppo	II gruppo	III gruppo
Zuccaro	4,70	4,70	4,70
Ceneri.	0,75	0,75	0,75
Azotati non proteici . .	0,25	0,25	0,25
Albuminoidi	3,11	3,21	3,21
Caseina	2,71	2,81	2,81

I quali albuminoidi scissi darebbero in caseina 2,71 per il I gruppo e 2,81 per gli altri due, con un rilevante difetto di circa 0,80 rispetto alle medie comunemente accettate ed adottate.

***

Le altre plaghe della zona irrigua si trovano nelle stesse circostanze dei territori di Milano e di Locate?

Nell'impossibilità di presentare una copia poderosa di dati, come han fatto i due autori sopracitati, ho cercato di cogliere, dirò così, a volo la composizione del latte del territorio di Lodi e di alcune zone finitime, per vedere come si presentasse in quel determinato periodo, analizzando il latte di un numero eguale di bergamine e presso che della stessa importanza delle zone di Lodi, Casale, Ghiaradadda e di Locate Triulzi e prendendo specialmente in considerazione il *residuo secco*, il *grasso* e gli *albuminoidi*.

Dalle cifre raccolte risulta che la produzione di questi diversi territori non si scosta sensibilmente nelle sue linee generali di composizione e che il tasso di caseina si presenta sensibilmente più basso della media comunemente accettata, e questo reputo necessario mettere in rilievo, perchè è di grande importanza che i calcoli del rendimento del latte non si abbiano più a fare su cifre non rispondenti allo stato di fatto della no-

stra plaga, non potendo ammettere che sia un difetto transitorio, in quanto la prova di 10 anni sta a dimostrare il contrario.

Delle quattro zone prese in esame, quella di Lodi e Casalpusterlengo si presentano con una fisionomia agricola eguale, cioè rotazione imperniata sul prato di ladino a vicenda; la Ghiaradadda presenta ancora assai diffuso il prato vecchio e la zona di Locate Triulzi i prati marcitori.

Di ciascuna zona ho scelto un gruppo di stalle variamente distribuite e generalmente con un numero di vacche superiore a 30, che sono quelle che rappresentano il nucleo della produzione: di parecchie fu ripetuto più volte l'esame. Sommariamente i campioni di latte analizzati rispecchiano la produzione di 6000 vacche circa.

Le analisi che presento furono fatte quasi tutte nel quadrimestre dal $^1/_2$ ottobre al $^1/_2$ febbraio, perciò abbracciano periodi di regime diverso di alimentazione.

I campioni furono nella maggior parte prelevati da me alla stalla presso i singoli produttori; gli altri furono prelevati da persone di mia completa fiducia.

Il peso specifico venne sempre preso con un lattodensimetro di precisione controllato.

Il residuo secco totale fu determinato direttamente per pesata in capsula di porcellana a fondo piatto del diametro di 8 centimetri circa, evaporando a bagnomaria da 3 a 5 grammi di latte esattamente pesati e seccando alla stufa di Gay Lussac fino a peso costante. Il fondo piatto della capsula permette la distribuzione del residuo in uno straterello assai fine che cede presto tutta l'acqua.

Confrontati i risultati di questo metodo, che si raccomanda per essere assai spiccio, con quelli del metodo classico alla pasta di carta, si ebbero risultati concordanti, come dimostrano le seguenti cifre:

	Residuo alla pasta	pesati direttamente
I	12,070	12,053
II	12,960	13,000
III	12,620	12,500
IV	12,900	12,830

Il grasso veniva determinato col noto metodo di Gerber. E la caseina dosata per precipitazione coll'acido acetico, secondo il noto metodo, e l'albumina per precipitazione mediante il ca-

lore del filtrato della caseina, e sommate insieme costituiscono gli albuminoidi totali. Questi corrispondono alla sostanza azotata del latte calcolato dall'azoto totale del latte, salvo lievi differenze dovute alle piccole quantità degli azotati non proteici contenuti nel latte, come dimostra la seguente tabella:

	Azoto totale	Sost. azotate totali	Caseina	Albumina	Albuminoidi totali
1°	0,518	3,340	2,790	0,400	3,190
2°	0,511	3,260	2,650	0,405	3,055
3°	0,574	3,670	3,185	0,445	3,625
4°	0,532	3,404	2,890	0,420	3,310
5°	0,539	3,449	3,000	0,375	3,375
6°	0,551	3,526	3,115	0,440	3,555
7°	0,532	3,404	2,730	0,425	3,155
8°	0,534	3,412	2,875	0,465	3,335
9°	0,539	3,449	2,920	0,400	3,320
10°	0,518	3,340	2,750	0,350	3,100

Recentemente Trillat e Sauton, chimici francesi, suggerendo un nuovo metodo di determinazione degli albuminoidi, basato sull'uso dell'aldeide formica, hanno impugnato il metodo di valutazione diretta della caseina come non presentante quella sicurezza che si richiede per un metodo di precisione per diverse cause d'errore, come incompleta precipitazione e parziale dissoluzione del coagulo per eccesso di precipitante: ora io posso dichiarare che mettendosi sempre nelle identiche e rigorose condizioni di operare, il metodo regge ad ogni critica ed al controllo più rigoroso; la precipitazione degli albuminoidi è completa e concorda colla analisi azotimetrica.

Anzi calcolando la materia albuminoide del latte dalla sostanza azotata totale calcolata dall'azoto ($N \times 6,4$) e calcolando in 0,25, media data da molti autori, la sostanza azotata non proteica, noi troviamo che è leggermente inferiore a quella ottenuta per precipitazione diretta della caseina e dell'albumina.

Seguono i prospetti analitici:

Territorio di Lodi.

Numero	LOCALITÀ	DATA dell'analisi	Peso specifico	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Albumina	Albuminoidi	Zuccaro ceneri e azotati non proteici
1	Cascina Sainera	7-11 1906	—	87,130	12,870	8,970	3,900	2,920	0,400	3,320	5,650
2	" Spina	5-10 "	—	87,210	12,979	8,990	3,800	2,875	0,465	3,340	5,650
	" Spina	7-11 "	—	87,260	12,740	8,940	3,800	2,905	0,385	3,290	5,650
3	" Casoni	—	—	87,140	12,860	8,960	3,900	2,910	0,400	3,300	5,660
4	" Mairana	7-12 "	—	87,110	12,890	8,890	4,100	2,730	0,425	3,950	5,695
	" idem	5-12 "	1,0317	87,600	12,400	8,800	3,600	2,565	0,400	2,965	5,835
5	" Olmo	5-12 "	1,0327	87,600	12,400	8,800	3,600	2,565	0,400	2,965	5,830
		5-10 "	1,0316	87,540	12,460	8,710	3,750	2,600	0,365	2,965	5,745
6	Preccaciesa S. Fereolo .	5-10 "	—	86,625	13,375	9,275	4,100	3,185	0,440	3,625	5,650
		7-11 "	—	86,445	13,550	9,150	4,400	3,115	0,440	3,555	5,595
		15-12 "	1,0322	86,700	13,300	9,250	4,050	3,100	0,390	3,490	5,760
7	Cascina Igea	6-2 1907	1,0314	87,480	12,520	8,770	3,750	2,750	0,405	3,155	5,615
		8-2 "	1,0324	87,590	12,410	8,760	3,650	2,660	0,385	3,045	5,715
8	Massalengo (Premoli G.).	15-2 "	1,0324	87,800	12,200	8,650	3,450	2,430	0,400	2,830	5,820
9	Massalengo(PremoliGiov.)	15-2 "	1,0326	87,520	12,480	8,980	3,500	2,820	0,440	3,260	5,720
10	Caldana	3-1 "	1,0330	87,350	12,650	8,950	3,700	2,525	0,410	2,935	6,015
		4-3 "	1,0314	87,219	12,781	8,981	3,800	2,820	0,365	3,185	5,796
11	Colombera	5-3 "	1,0317	87,370	12,630	9,030	3,700	2,950	0,385	3,335	5,695
12	Selvagreca	5-3 "	1,0327	87,200	12,800	9,000	3,800	2,800	0,440	3,240	5,760

Zona di Casale.

Numero	LOCALITÀ	DATA dell'analisi	Peso specifico	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Albumina	Albumi-noidi	Zuccaro ceneri e azotati non proteici
1	Caviaga	20-9 1906	1,0338	86,910	13,090	8,990	4,100	2,930	0,410	3,340	5,650
2	Cascina Borasca	8-12 "	1,0330	87,402	12,598	8,878	3,700	2,740	0,470	3,210	5,668
3	" Brusada	"	1,0327	87,475	12,525	8,820	3,700	2,660	0,460	3,120	5,700
4	" del Lago . . .	9-12 "	1,0330	87,040	12,960	9,010	3,950	2,860	0,420	3,280	5,730
5	" Cucca	14-12 "	1,0328	87,568	12,432	8,732	3,700	2,595	0,410	3,005	5,727
6	" delle Donne . .	"	1,0325	87,780	12,220	8,620	3,600	2,660	0,400	3,066	5,554
7	" Bellaguarda . .	"	1,0327	87,760	12,240	8,740	3,500	2,750	0,385	3,155	5,585
8	" Mairaga	18-12 "	1,0332	87,340	12,660	8,940	3,720	2,765	0,410	3,170	5,770
9	" Vinzaschina . .	"	1,0330	87,400	12,600	8,830	3,770	2,775	0,400	3,175	5,655
10	Livraga (zona adiacente)	20-10 "	1,0321	86,820	13,180	9,150	4,050	3,040	0,410	3,450	5,700
11	Caviaga	2-3 1907	1,0340	87,220	12,780	8,980	3,800	2,870	0,350	3,220	5,760
12	Campione gen. della Latteria di Casalpuster.° .	18-12 "	1,0330	87,380	12,620	8,850	3,770	2,715	0,385	3,100	5,750

Zona di Locate.

Numero	LOCALITÀ	DATA dell'analisi	Peso specifico	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Albumina	Albuminoidi	Zuccaro ceneri e azotati non proteici
1	Viquarterio	14-12 1906	1,0335	87,390	12,961	9,160	3,800	2,700	0,415	3,115	6,045
		20 " "	1,0331	87,170	12,830	8,980	3,850	2,800	0,400	3,200	5,780
		24 " "	1,0332	87,272	12,728	9,028	3,700	2,740	0,420	3,160	5,868
2	Tolcinasco	14 " "	1,0326	87,047	12,053	8,725	3,300	2,420	0,350	2,770	5,955
		20 " "	1,0328	87,580	12,420	8,770	3,650	2,400	0,370	2,770	6,000
		24 " "	1,0327	88,148	11,852	8,452	3,400	2,400	0,360	2,760	5,692
3	Collarete	14 " "	1,0335	87,180	12,820	9,120	3,700	2,725	0,400	3,165	5,955
		20 " "	1,0330	87,000	13,000	9,180	3,820	2,810	0,440	3,250	5,930
		24 " "	1,0330	87,920	13,080	9,280	3,800	2,820	0,445	3,265	6,015
4	Venturina	14 " "	1,0337	87,035	12,965	9,210	3,750	2,840	0,400	3,240	5,970
		20 " "	1,0330	87,096	12,904	9,004	3,900	2,790	0,430	3,220	5,784
		24 " "	1,0332	87,062	12,938	9,238	3,700	2,905	0,440	3,345	5,893
5	Maltraverso	4-1 1907	1,0331	87,391	12,609	8,909	3,700	2,650	0,390	3,040	5,869
6	Resenterio	"	1,0330	87,779	12,221	8,721	3,500	2,615	0,380	2,995	5,726
7	Malnido	"	1,0331	87,595	12,405	8,800	3,600	2,665	0,415	3,080	5,720
8	Fontana	"	1,0330	87,710	12,290	8,740	3,550	2,605	0,405	3,010	5,730
9	Olmo	7-1 "	1,0330	87,689	12,311	8,811	3,500	2,800	0,325	3,125	5,686
10	Ortighera	"	1,0327	86,829	13,171	9,170	4,000	2,875	0,325	3,200	5,970
11	Pizzabrasa	"	1,0328	87,530	12,470	8,770	3,700	2,765	0,355	3,120	5,650
12	Albaredo	"	1,0323	87,650	12,350	8,850	3,500	2,790	0,365	3,155	5,695

Ghiara d'Adda.

Numero	LOCALITÀ	DATA dell'analisi	Peso specifico	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Albumina	Albuminoidi	Zuccaro ceneri e azotati non proteici
1	Spino d'Adda (Cornalba).	17-11 1906	—	87,300	12,700	8,800	3,900	2,740	0,445	3,185	5,615
	Idem	22-11 "	—	87,560	12,440	8,640	3,600	2,675	0,410	3,085	5,555
2	" (De Magistris . .	17-11 "	—	86,504	13,496	9.496	4,000	3,235	0,440	3,675	5,821
3	Pandino (Casorati) . . .	17-11 "	—	87,318	12,682	8,880	3,800	2,770	0,385	3.155	5,725
4	Rivolta (Galbiati) . . .	17-11 "	—	86,898	13,102	9,102	3,900	2,910	0,400	3,310	5,792
5	Fraccia	4-1 1907	1,0322	87,320	12,680	8,880	3,800	2,720	0,400	3,120	5,760
6	Fraccina	4-1 "	1,0320	87,200	12,800	8,900	3,900	2,780	0,415	3,195	5.705
7	Cascina Ronchi (Corte Palasio)	5-10 906 (m.)	—	86,975	13,025	9,025	4,000	3,000	0,375	3,375	5,650
	Idem	5-10 " (s.)	—	87,240	12,760	9,070	3,700	2,890	0,420	3,310	5,760
8	Tormo (Ponti)	5-3 1907	1,0342	87,389	12,611	9,010	3,500	2,850	0,410	3,260	5,750

Medie.

Numero	LOCALITÀ	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Albumina	Albuminoidi	Zuccaro. ceneri e azotati non proteici
1	Zona di Lodi	87,318	12,682	8,920	3,790	2,810	0,407	3,182	5,729
2	" di Casale . . .	87,341	12,658	8,878	3,780	2,780	0,409	3,191	5,687
3	Ghiara d'Adda. . . .	87,171	12,829	8,980	3,810	2,855	0,409	3,283	5,730
4	Zona di Locate . . .	87,427	12,556	8,901	3,652	2,715	0,381	3,095	5,806
	Media generale	87,314	12,681	8,920	3,758	2,790	0,401	3.188	5,738

La composizione media del latte dei gruppi delle quattro zone prese in esame oscilla entro limiti molto stretti i di cui massimi sono di 0,27 per il residuo secco, di 0,15 per il grasso, e 0,14 per la caseina. E non si può neanche affermare la superiorità di una zona sopra un'altra, perchè in circostanze diverse le piccole varianti possono spostarsi, senza tuttavia alterare la fisionomia della produzione. E davanti a differenze così piccole anche il dubbio che la zona di Locate essenzialmente marcitoria dovesse trovarsi in condizioni di sensibile inferiorità viene a mancare di fondamento.

Un altro fatto degno di rilievo è che la media del gruppo di Locate è quasi eguale a quella data dal Bertocchi per il 1903 e che si allontana di poco da quella dell'ing. Billitz per il decennio 1892-1902, col che posso con sicurezza affermare che le cifre da me desunte rispecchiano con sufficiente approssimazione la media del territorio di Locate, come le altre, quelle dei rispettivi territori.

Ed un'altra prova deduco da questo fatto, che la media cioè della zona di Casalpusterlengo corrisponde quasi esattamente con l'analisi del campione generale della Latteria di Casalpusterlengo, prelevato con scrupolosa esattezza dal dott. Bertocchi:

	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina
Media della zona . .	87,342	12,658	8,878	3,780	2,780
Campione generale . .	87,380	12,620	8,880	3,770	2,715

Per quanto riguarda i singoli elementi, dall'esame delle tavole e delle medie risulta che il latte delle zone studiate si presenta piuttosto ricco di grasso, e cioè 0,2 in più delle medie date (3,50; 3,60); ma dove esso si scosta in larga misura è nella cifra degli albuminoidi complessivi e soprattutto della caseina, la quale, stando alle medie che danno il 3,50, sarebbe in difetto di 0,71; il che sposta sensibilmente la cifra del residuo magro. Riporto qui la media composizione del latte data nell'ultima edizione del *Manuale* del prof. Sartori e la media quale risulta dalle mie analisi:

Acqua	87,25	87,314
Residuo secco totale .	12,75	12,681
Grasso	3,50	3,758
Caseina	3,50	2,790
Albumina	0,40	0,400

Ciò si spiega col fatto che le medie riportate dai libri furono ricavate da varî autori e da paesi assai diversi, ed hanno

un valore generale: perciò la media per la nostra zona irrigua lombarda sarebbe, basandosi sui dati delle mie analisi e di quelle dei signori Billitz e Bertocchi, in cifre tonde, la seguente:

Acqua	87,30
Residuo.	12,70
Grasso	3,75
Caseina	2,80
Albumina	0,40
Residuo secco magro.	8,90

Quel famoso articolo del regolamento di Milano che fissa il limite del 9 % di residuo secco magro pei latti destinati al consumo è in aperta contraddizione coi dati di fatto della nostra plaga e porterebbe, se applicato, alla condanna di quasi tutti i latti della nostra zona, mentre favorisce la frode di aggiungere latte scremato al latte intero, purtroppo praticata su scala assai larga a Milano. Esso fu stabilito su base erronea, e si vede subito come avvenne l'errore. I compilatori del regolamento, basandosi sulla cifra di 3,90 di albuminoidi e non disponendo di larghi dati analitici della zona, fecero pressapoco il seguente calcolo: 3,90 di albuminoidi, più 0,75 di ceneri, più 0,25 di azotati non proteici, più 4,70 di zuccaro, fanno 9,60; diamo il largo margine di tolleranza di 0,60, e dopo questo che nessun latte sia al disotto del limite.

Quell'articolo del regolamento va abrogato; piuttosto si inalzi un pochino il limite del residuo totale fino a 12,20 e il grasso fino a 3,30, perchè la più gran parte dei latti supera queste cifre che, come si crede, sono molto più basse della media; e del resto, se qualche produttore produce latte così povero lo destini a tutt'altro uso che non alla vendita diretta; il consumatore paga il latte tutto alla stessa stregua ed ha diritto che esso risponda a tutti i requisiti commerciali in relazione al prezzo.

Anche dal punto di vista commerciale merita che sia messo in rilievo tale difetto di caseina del latte, che porta a calcoli tutti sbagliati sul rendimento effettivo di un latte e può portare nei preventivi uno sconcerto non indifferente, specialmente di fronte a lavorazioni di formaggi grassi.

La cifra di 0,70 meno di caseina in un latte vuol dire un chilo abbondante di meno di formaggio a pasta dura, e di 1,5 a pasta molle, dato nel primo il 30-40 % di acqua, e nel secondo 45-55 %.

Ma se le medie dei diversi territori mostrano una certa uniformità, le variazioni da stalla a stalla sono assai grandi: alcune si presentano con latte assai ricco, altre invece con latte povero, dimodochè le oscillazioni in diverso senso compensandosi danno alla media una certa uniformità. Degli elementi costitutivi del latte il grasso e la caseina sono quelli che più di tutti presentano delle oscillazioni forti.

Fin qui si era data solo grande importanza alle oscillazioni del grasso, ritenendosi che la caseina non presentasse variazioni notevoli, invece le cifre da me riportate mettono in evidenza che anche la caseina subisce delle oscillazioni assai larghe da stalla a stalla, quasi nella stessa misura del grasso.

Esaminiamo un momento la composizione dei latti che presentarono i limiti estremi:

Acqua	86,445	86,500	88,140	87,04
Residuo secco totale .	13,540	13,500	11,860	12,05
Residuo secco magro .	9,150	9,490	8,450	8,72
Grasso	4,400	4,000	3,400	3,30
Caseina	3,115	3,235	2,400	2,42

Le differenze massime sono di:

1,68 per il residuo totale
0,77 per il residuo magro
1,10 per il grasso
0,835 per la caseina

Volendo esprimere in cifre il diverso valore dei quattro latti sopra indicati, otteniamo, applicando il noto rapporto tra i principî nutritivi, il seguente numero di unità nutritive:

I	II	III	IV
24,16	23,71	19,78	19,61

Volendo dare all'unità nutritiva il valore che ha in base ai prezzi attuali del latte e posta la media di composizione sopra riportata corrispondente a 21,80 unità nutritive, avremmo che l'unità nutritiva del latte è eguale a 12,50 diviso per 21,8, e cioè che è di 55 centesimi, dal che deriva, che mentre alcuni latti hanno un valore di L. 13,28 per ettolitro, ve ne sono di quelli il cui valore è al disotto e di molto alle 11 lire, mentre tutti in commercio vengono valutati e pagati alla stessa stregua; ciò non è giusto; s'affaccia quindi l'importante problema della valu-

tazione del latte in base al contenuto dei suoi principii utili, grasso e caseina, l'applicazione della quale porterà anche ad un miglioramento della produzione nel senso che desterà una certa emulazione nei singoli produttori.

Esaminando un po' da vicino le vicende della produzione ho avuto campo di constatare come latti di località assai vicine e prodotti anche in condizioni pressochè pari per razza, per regime, per alimentazione, presentano nella loro composizione differenze notevoli che forse non si possono del tutto spiegare se non ricorrendo all'influenza delle attitudini individuali, cioè ammettendo per quelle stalle una selezione casuale di lattaie più perfezionate. Il problema di migliorare la produzione del latte dal punto di vista della qualità, cioè di produrre latte più ricco di grasso e di caseina, consiste appunto in questo, cioè nell'orientare a tutto profitto della produzione gli individui che presentano le migliori attitudini individuali, desunte non tanto dai caratteri esteriori, quanto dal controllo sistematico della loro produzione lattea; tale problema all'estero fu già affrontato: furono istituite Società di controllo e, sui dati di questo, i libri genealogici che han già mostrato buoni risultati.

Data l'importanza della produzione del latte nella nostra zona, sembrami che anche da noi sia della massima utilità studiare l'importante questione di migliorare la produzione del latte: non è qui il momento di entrare nel merito della cosa. Però bisogna avere presente, come bene disse il prof. Décambre della Scuola di Grignon, " che la selezione per il miglioramento quantitativo e qualitativo del rendimento delle nostre razze lattiere basata su un metodo razionale e completato dal controllo del latte, è la base essenziale della loro trasformazione: fa d'uopo sviluppare mediante una scelta conveniente dei riproduttori l'attitudine individuale delle femmine affine di aprire un campo più vasto e meglio preparato all'influenza delle condizioni igieniche dell'ambiente, della ginnastica funzionale e del regime alimentare.

Dal Laboratorio Chimico della Stazione di Caseificio di Lodi.

SULLA FORMAZIONE ELETTROLITICA DI COMPOSTI PEROSSIGENATI DELLO STAGNO.

A. Coppadoro.

II Comunicazione

letta nella seduta del 9 marzo 1907.

In una precedente comunicazione (1) riferii il risultato di alcune esperienze eseguite sottoponendo alla elettrolisi soluzioni concentrate di stannati alcalini, a molto bassa temperatura, per vedere se all'anodo, ad elevate densità di corrente, avesse luogo, all'atto della scarica, la unione di due anioni, e quindi si formasse un sale di stagno, corrispondente ad una forma superiore di ossidazione; ciò analogamente a quanto si osserva allorchè si opera in eguali condizioni sui carbonati alcalini, dai quali si ottengono i percarbonati.

Il risultato di tali esperienze fu negativo: all'anodo andava depositandosi acido stannico allo stato solido, e nella soluzione anodica non si riscontrava la presenza di alcuna sostanza ossidante, mentre il volume dell'ossigeno svolto concordava col volume calcolato.

L'aggiunta di fluoruri alcalini, i quali in molti casi favoriscono le ossidazioni (2), faceva sì che anche nelle elettrolisi degli stannati aveva luogo la formazione anodica di una sostanza perossigenata appartenente al tipo $H_2 O_2$. Le ipotesi fatte per spiegare questa azione degli ioni fluoro furono due: una che il fluoro, come in molti altri casi, per es., nella formazione dei periodati e dei persolfati (3), aumentasse la tensione all'anodo: fatto che di per sè stesso favorisce la ossidazione; l'altra che avesse luogo la formazione di un perossicomposto fluorurato, che avrebbe potuto essere analogo ai fluossipertitanati $m\, Ti\, O_2 F_2 \,.\, n\, XF$, studiati da Piccini (4), cioè di un fluossiperstannato.

---

(1) *Ann. Soc. Chim.*, Milano, XII, 211, 1906.

(2) Skirrow, *Zeit. f. Anorg. Ch.*, 33, 25, 1904. — E. Müller, *Zeit. f. Elektroch.*, 10, 753 e 776, 1904. — M. G. Levi, *Chem. Zeit.*, 30, 458, 1906 1° sem.

(3) E. Müller, loc. cit.

(4) *Gazz. Chim. It.*, XIV, 38. Atti R. Acc. Lincei, 1885.

Per chiarire queste ipotesi anzitutto si rendeva necessaria la misura del potenziale anodico durante l'elettrolisi degli stannati, prima e dopo l'aggiunta di fluoruro alcalino. La misura venne fatta col solito metodo: durante il passaggio della corrente si determina, per mezzo della disposizione di Poggendorf, servendosi dell'elettrometro capillare, la differenza di potenziale esistente fra l'anodo di platino e un elettrodo costante; come tale fu adoperato l'elettrodo normale a calomelano.

L'elettrolito consisteva in una soluzione di stannato potassico al 40 % (di $K_2 Sn O_3 . 3 H_2 O$). L'anolito, che era separato dal catolito per mezzo di un diaframma Puckall, misurava il volume di 120 cc.: esso veniva mantenuto in continua agitazione. L'anodo era costituito da una lamina di platino liscio della superficie di 18 cm². L'intensità della corrente era di 0,2 Ampères. La differenza di potenziale da misurare era:

$$\pi = \underset{+}{\text{Anodo}} - K_2 Sn O_3\, 40\% - KCl \frac{1}{1} \text{nor.} - Hg Cl \text{ in } KCl \frac{1}{1} \text{nor.} - \underset{-}{Hg}$$

e in questa coppia la corrente andava dall'anodo verso il mercurio. Tutte le parti in vetro furono paraffinate. Di tempo in tempo veniva misurata la differenza di potenziale π finchè essa raggiunse un valore costante; dopo 30 minuti, al liquido anodico furono aggiunti 5 cc. di una soluzione di K F contenente gr. 0,48 di fluoruro e le misure di differenza di potenziale furono continuate per un'altra mezz'ora. I risultati sono esposti nella Tabella I a pagina seguente.

Da questi dati si vede come la differenza di potenziale fra l'anodo e l'elettrodo a calomelano non venga sensibilmente a variare per effetto dell'aggiunta di ioni fluoro. Poichè il valore della differenza di potenziale dell'elettrodo normale è costante (— 0,56 V.), così le variazioni subite da π non possono dipendere che dalle variazioni del potenziale anodico; quindi quest'ultimo non subisce per aggiunta del fluoruro nessun aumento sensibile.

Ben diverso sarebbe l'andamento se alla soluzione di stannato si sostituisse la soluzione di un solfato. Benchè su questi sali ci sieno già alcune esperienze di Müller ([1]), pure dato che egli aveva operato sopra soluzioni di bisolfato, aggiungendo H F libero, usando piccolissime densità di corrente, e a temperatura normale, credetti opportuno, per avere migliore argomento di confronto, ripetere, nelle stesse condizioni dello stannato, l'espe-

([1]) *Zeit. für Elektroch.*, 10, 780, 1904.

TABELLA I.

$K_2 Sn O_3$ 40 % I = 0,2 Amp. D_A = 1,11 Amp. per dm^2.

Tempo in minuti	Temperatura	π = potenziale anodico rispetto all'elettrodo normale	
2	1°	1,589	
4	0,5°	1,613	
6	—	1,628	
8	0°	1,636	
11	— 0,2°	1,644	
16	— 1°	1,653	
20	— 1°	1,657	
25	— 1°	1,663	
29	— 1°	1,665	
30	— 1°	—	aggiunti gr. 0,48 KF } diff. = 0,006 Volta
31	— 1°	1,671	
34	— 1°	1,675	
38	— 1°	1,675	
41	— 1°	1,679	
45	— 0,5°	1,678	
50	— 0,2°	1,678	
57	0°	1,673	
60	0°	1,675	

rienza con una soluzione di solfato potassico all'8 %. Dopo 20 minuti furono aggiunti 5 cc. di soluzione di K F, contenenti gr. 0,48 di sale, e il potenziale anodico subì un aumento di quasi 0,3 Volta; dopo 30' furono aggiunti altri 2 cc. di K F pari a gr. 0,192, per osservare l'influenza della quantità di fluoruro, e l'aumento fu quasi insensibile. Ciò è mostrato dalla Tabella II qui a tergo:

TABELLA II.

K_2SO_4 8 % I = 0,2 Amp. D_A = 1,11 Amp. per dm². t = 6°

Tempo in minuti	π = potenziale anodico rispetto all'elettrodo normale		
3	1,968		
6	1,981		
9	1,991		
12	1,993		
14	1,995		
20	1,997		
20	—	aggiunti 5 cc. KF = gr. 0,48	diff. = 0,289 Volta
22	2,286		
25	2,286		
29	2,290		
30	—	aggiunti altri 2 cc. KF = gr. 0,192	diff. = 0,011 V.
32	2,301		
36	2,309		
40	2,309		
45	2,309		

Esprimendo graficamente i risultati di queste due esperienze, portiamo sull'asse delle ascisse i tempi in minuti, e su quello delle ordinate i valori di π; noi osserviamo che nel caso dell'elettrolisi del solfato potassico l'aggiunta di ioni fluoro fa innalzare fortemente la curva, mentre nel caso dello stannato l'andamento di essa procede regolarmente. Ciò è mostrato dalla figura 1.

È dunque escluso che l'azione del fluoruro, nel permettere la formazione del composto perossigenato dello stagno, dipenda dal fatto che gli ioni fluoro innalzino il potenziale anodico.

La misura di questo dovette esser fatta a densità di corrente molto piccola (circa 1 Amp. per dm².). Analizzando il li-

quido anodico dopo la elettrolisi, anche in questo caso si riscontrò la presenza della sostanza ossidante: infatti 10 cc. acidificati con H_2SO_4 dil. decolorarono 1,2 cc. di $KMnO_4 \frac{1}{20}$ nor.

Il composto perossigenato si forma quindi anche a basse densità di corrente. Per studiare minutamente questo fatto stimai opportuno eseguire alcune esperienze appunto usando basse densità di corrente. In queste condizioni il passaggio dell'elettricità non viene impedito, nelle soluzioni non contenenti fluoruri, dalla incrostazione dell'acido stannico sull'anodo: lo mostra l'espe-

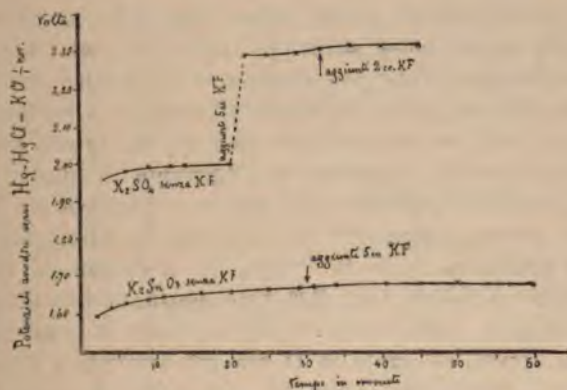



Fig. 1.

rienza che servì alla misura del potenziale anodico. Ciò del resto è ovvio se si pensa che in queste condizioni il trasporto dell'elettricità verrà fatto solamente dagli ioni $\overset{+}{K}$ e $\overset{-}{OH}$, derivanti dall'idrato potassico che si forma in seguito all'idrolisi dello stannato.

Seguendo queste considerazioni eseguii un'esperienza nella quale contemporaneamente veniva fatta l'elettrolisi di una soluzione di stannato contenente fluoruro e di una non contenente fluoruro.

Due celle elettrolitiche formate da un bicchiere, contenente un diaframma di asbesto Bernfeld, erano poste nello stesso bagno frigorifero; nella prima l'anolito era 80 cc. di una soluzione di K_2SnO_3 al 53 $^0/_0$, nella seconda 80 cc. della stessa soluzione contenente in più 1 gr. di KF. L'anodo in ambedue i casi era formato da una lamina di platino della superficie di 18 cm.^{2} (4 $\times$ 4,5 cm.). Il catolito in ambedue era costituito da 75 cc. di una soluzione di KOH al 10 $^0/_0$. Le due celle erano poste in

serie. Fu fatta passare la corrente di 1 Amp. Ogni ora venivano in ambedue le celle prelevati 2 cc. del liquido anodico, e questi previa acidificazione con H_2SO_4 diluito venivano titolati con $KMnO_4$ $\frac{1}{20}$ nor., e il risultato espresso in ossigeno attivo. Se la titolazione invece che con permanganato veniva fatta con solfato ferroso si ottenevano i medesimi risultati: l'acido solforico infatti metteva in libertà acqua ossigenata, riconoscibile dalle sue reazioni caratteristiche. L'elettrolito prima dell'elettrolisi non aveva nessuna azione sul permanganato.

Dopo la prima ora si osservò subito che la formazione del composto perossigenato aveva luogo non solo in presenza di fluoruro, ma anche nella soluzione priva di esso; benchè con minore rendimento. Nelle ore successive il tenore in ossigeno attivo nelle due soluzioni andava avvicinandosi e tendendo verso un limite, eguale per entrambe, e che fu in breve raggiunto. Allora nell'intento di osservare se l'aggiunta di nuovo fluoruro all'anodo, sia nella soluzione che già ne conteneva, sia in quella che ne era priva, aumentasse la quantità di composto perossigenato, fu aggiunto, dopo la 5ª ora, in ambedue le celle nel compartimento anodico 1 gr. KF. Tale aggiunta non ebbe alcuna azione nella II, e nella I fece sì che il limite di concentrazione in ossigeno attivo, al quale la II era già arrivata e a cui anche la I tendeva, fosse tosto anche in questa in breve raggiunto. La Tabella III qui contro mostra l'andamento della elettrolisi.

Da questa esperienza si osserva dunque come la formazione del composto perossigenato abbia luogo a bassa densità di corrente anche senza l'aggiunta di fluoruro; che la presenza di questo non ha che un'azione acceleratrice nel primo tempo, mentre poi la quantità di persale tende in ambedue i casi verso un limite uguale. L'aggiunta di ulteriore fluoruro in tutte due le celle fa sì che nella prima si raggiunga più rapidamente questo limite, mentre nella seconda non ha alcuna azione.

Se vogliamo calcolare i rendimenti totali di corrente in ambedue i casi abbiamo risultati sensibilmente eguali.

TABELLA IV.

Amp.-ore	O att. calcolato in grammi	I		II	
		O att. trovato in grammi	Rend. corr. %	O att. trovato in grammi	Rend. corr. %
5,53	1,6501	0,1039	6,2	0,1056	6,4

TABELLA III.

I cella . Anolito = $K_2 Sn O_3$ 53 %.

II cella . Anolito = $K_2 Sn O_3$ 53 % + KF 1,25 %.

I = 1 Amp. D_A = 5,45 Amp. per dm^2.

TEMPO	Ampères-ore totali	Aumento calcolato dell'ossigeno attivo in grammi	I				II			
			Temperatura	O att. trovato in grammi	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %	Temperatura	O att. trovato in grammi	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %
1h	1	0,2984	— 6° a — 8°	0,0400	0,0400	13,4	— 6° a — 9°	0,0616	0,0616	20,6
2h 2'	2,03	0,3073	— 6° a — 8°	0,0750	0,0350	11,3	— 7° a — 8°	0,0902	0,0286	9,3
3h 2'	3,03	0,2984	— 6° a — 7°	0,0868	0,0118	4,0	— 6° a — 7°	0,0991	0,0089	3,0
4h 2'	4,03	0,2984	— 7° a — 9°	0,0976	0,0108	3,6	— 7° a — 9°	0,1049	0,0058	2,3
5h 2'	5,03	0,2984	— 5° a — 7°	0,0997	0,0021	0,7	— 5° a — 7°	0,1056	0,0007	0,2
			fu aggiunto in ambedue gli anoliti 1 gr. KF							
5h 32'	5,53	0,1492	— 5°	0,1039	0,0042	2,8	— 5°	0,1056	0,0000	0,0

Le curve seguenti mostrano graficamente l'andamento dell'esperienza. Le I e III si riferiscono alla I cella, le II e IV alla II cella. Le I e II sono le curve delle variazioni dei rendimenti di corrente col tempo, le III e IV invece si riferiscono alla quantità di ossigeno attivo totale; queste tendono ad incontrarsi. Il richiamo (1) indica che alla 5ª ora fu in entrambe le celle aggiunto nuovo KF. (Fig. 2).

È evidente che nella formazione elettrolitica del persale si giunge ad uno stato di equilibrio, in cui tanta è la quantità di esso che si forma, quanta quella che si decompone. Tale equilibrio si ha ad una concentrazione molto piccola; nel caso sovraesposto esso ha luogo quando in 100 cc. di soluzione si

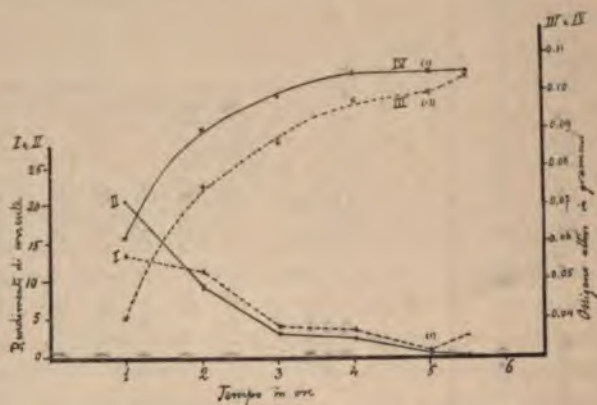



Fig. 2.

abbiano soltanto 0,15 gr. circa di ossigeno attivo. In queste condizioni la separazione del composto perossigenato per la sua completa identificazione certamente non è facile.

Venendo a considerare l'azione del fluoruro, abbiamo osservato come la presenza di questa sostanza abbia un'azione acceleratrice nel principio dell'elettrolisi, azione che poi cessa completamente; e che l'aggiunta di nuovo fluoruro non fa aumentare in modo sensibile la quantità di persale nella soluzione col procedere dell'elettrolisi: tranne nel caso in cui esso venga aggiunto ad una soluzione che non ne contiene, e che non ha ancora raggiunto il limite di concentrazione in composto perossigenato. Abbiamo visto come non si possa invocare a spiegazione di ciò il fatto che gli ioni fluoro provochino un aumento del potenziale anodico; rimane allora l'ipotesi che il fluoro entri in combinazione.

Tale ipotesi può esprimersi in due modi: che abbia luogo la formazione stabile di un composto perossigenato nella cui molecola entri il fluoro, ovvero che gli ioni fluoro entrino in una combinazione intermedia, labile, attraverso la quale sia favorita la ossidazione dello stannato: che essi abbiano, cioè, un'azione catalitica. Alla prima spiegazione sembra contrasti però il fatto che, contrariamente a quanto si supporrebbe nel caso che si formasse una combinazione stabile fluoperossigenata, aumentando la quantità di fluoruro non aumenta la quantità totale di persale. Perciò sembra più probabile ammettere un'azione catalitica degli ioni fluoro, a meno che la contraddizione che sembra escludere il primo modo di vedere non dipenda da ciò, che il limite di concentrazione relativo al perstannato sia eguale a quello per il fluoperstannato. Alcune esperienze che in breve saranno eseguite permetteranno di decidere quale delle due spiegazioni sia la più verosimile.

Una grande importanza nella formazione elettrolitica dei perstannati ha la temperatura. Quando essa superi di poco i 0°, la formazione del persale cessa. La seguente esperienza lo mostra. Essa venne eseguita in una cella elettrolitica analoga a quella precedentemente usata, con diaframma di asbesto.

TABELLA V.

Anolito = 81 cc. $K_2 Sn O_3$ 46,3 % KF 0,23 %.
Catolito = 70 cc. KOH 6 %
Anodo = lamina di platino di cm. $9 \times 6 = 54$ cm².

I = 1 Amp. D_A = 1,85 Amp. per dm².

Temperatura	Amp.ore totali	O att. totale trovato in gr.	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Aumento calcolato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %
— 6°	0,28	0,0142	0,0142	0,0835	17,04
— 5°	0,72	0,0277	0,0135	0,1313	10,26
— 3° a + 3°	1,72	0,0361	0,0084	0,2984	2,81
+ 4° a + 6°	2,19	0,0333	— 0,0028	0,1402	—
— 5°	2,66	0,0464	0,031	0,1402	9,38

L'aumento di temperatura (— 3 a + 3) fa sì che il rendimento di corrente subisce una grande diminuzione, e se la temperatura

si innalza ancora di più (+ 4 a + 6) il rendimento di corrente è nullo non solo, ma anzi la quantità di ossigeno attivo va diminuendo.

Questa esperienza fu fatta a densità di corrente ancora più bassa che le precedenti; pur tuttavia ha luogo la formazione del persale. Tale fatto mostra come questa ossidazione difficilmente possa spiegarsi come una reazione primaria dipendente dalla unione di due anioni, come avviene nel caso dei percarbonati e dei persolfati; perchè tali sostanze a densità di corrente molto basse o non si formano o si hanno in quantità molto piccola. Si tratterebbe invece di una ossidazione vera e propria; il persale si formerebbe per reazione secondaria dallo stannato per azione dell'ossigeno nascente, prodotto all'anodo in seguito alla scarica degli ioni $\overline{OH}$ provenienti, come già dissi, dall'idrato potassico, presente nella soluzione per effetto dell'idrolisi; si passerebbe così dalla forma di ossidazione corrispondente all'anidride $Sn\,O_2$ a quella corrispondende all'anidride $Sn\,O_3$.

Tali perstannati in soluzione non sono molto stabili. Già alla temperatura ordinaria vanno lentamente perdendo l'ossigeno attivo, ossia ritornando alla forma di ossidazione inferiore. Così per esempio l'anolito ottenuto nell'esperienza della Tabella V, appena terminata l'esperienza aveva il seguente titolo:

	5 cc. = 8,0 cc.	$KMn\,O_4\,\frac{1}{20}$ nor.	
mentre	5 cc. = 0,2 „	„	„

dopo esser rimasto due mesi alla temperatura ambiente di circa 15°.

Da un'altra esperienza si ha che l'anolito aveva il seguente titolo:

5 cc. = 5,1 cc.	$KMn\,O_4\,\frac{1}{20}$ nor.		il 1° giorno
5 cc. = 3,25 „	„	„	dopo 7 giorni
5 cc. = 0,5 „	„	„	„ 40 „

Concludendo:

La formazione elettrolitica dei perstannati ha luogo nell'elettrolisi degli stannati alcalini a bassa temperatura e a bassa densità di corrente in soluzioni concentrate, in seguito all'ossidazione anodica. La quantità di persale non raggiunge che piccole concentrazioni, perchè si arriva ben presto a un equilibrio fra la quantità che si forma e quella che si decompone.

La aggiunta di fluoruri alcalini ha per effetto di accelerare la formazione del persale, ma non di spostare le condizioni di equilibrio; cioè la quantità finale di persale non aumenta anche aumentando la concentrazione in fluoruro.

La presenza di ioni fluoro non fa crescere il potenziale anodico durante l'elettrolisi; quindi bisogna ammettere che il fluoro entri in una combinazione: se si tratti di un fluopersale stabile, o di un composto intermedio, attraverso il quale sia favorita la ossidazione dello stannato, presto spero possa esser deciso.

Il fatto che i perstannati prendono origine anche a molto basse densità di corrente mostra come, più che della unione di due anioni stannici, si tratti di una ossidazione secondaria prodotta dall'ossigeno nascente sullo stannato.

La temperatura ha una grande influenza sulla formazione dei perstannati; quanto più essa è elevata, tanto minore è la quantità di persale che si forma.

I perstannati in soluzione alla temperatura ordinaria vanno lentamente decomponendosi ritornando alla forma di ossidazione inferiore.

Queste ricerche saranno proseguite nell'intento di chiarire completamente tale argomento.

Istituto di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore.
Milano, marzo 1907.

Eleneo dei Soci

(1° marzo 1907).

A

Data dell'ammissione

Abbiati dott. **Alfredo**, Stamperia, Nerviano . . . *2 gennaio 1906.*
Abelli dott. **Modesto**, Fabbrica di dinamite Nobel, Avigliana (Torino) . . . . *5 novembre 1898.*
Alciatore dott. **Antonio**, Laboratorio di chimica generale della R. Università, Genova . . . . . *23 novembre 1901.*
Amadeo Giuseppe, piazza Borromeo 8, Milano . . *24 aprile 1897.*
Ambrosoli dott. **Giovan Battista**, Casarza Ligure . *18 aprile 1903.*
Amoretti ing. **Vittorio**, Pr. Umberto 7 *bis*, Milano. *6 novembre 1897.*
Anelli dott. **Giuseppe**, Laboratorio di chimica generale della R. Università, Pavia . . . . . *15 maggio 1895.*
Angeli prof. **Angelo**, R. Istituto di Studi superiori, Firenze . . . . *5 giugno 1897.*
Appiani ing. **Giuseppe**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . . . *23 febbraio 1895.*
Arata prof. **Pedro**, Laboratorio chimico municipale, Buenos Aires . . . . *23 novembre 1895.*
Arrigoni Francesco, via Correggio 25, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Artini prof. **Ettore**, Museo Civico, Milano . . . . *15 maggio 1895.*
Ascoli dott. **Alberto**, Istituto sieroterapico, Milano . *23 febbraio 1907.*
Azimonti Giuseppe, Manifattura Tosi, Castellanza . *19 maggio 1906.*
Azimonti Lelio, Castellanza . . . . *21 novembre 1903.*

B

Baldini Francesco, Collegio Ghisleri, Pavia . . . *2 gennaio 1906.*
Banfi prof. **Camillo**, Vimercate . . . . *23 febbraio 1895.*
Baroni dott. **Giovanni**, Laboratorio di ricerche sulla seta, via Moscova 33, Milano . . . . *8 marzo 1902.*
Barzanò ing. **Carlo**, via S. Andrea 6, Milano . . . *9 maggio 1896.*
Bassi Carlo, Stabilimento Biffi, v. Tortona 37, Milano *16 maggio 1895.*
Bassolini cav. **Edoardo**, corso Genova 50, Milano. . *19 giugno 1897.*
Battaglia dott. **Luigi**, Fabbrica di concimi, Castellanza *4 febbraio 1899.*
Belasio dott. **Riccardo**, Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *28 gennaio 1905.*

Bellinzona ing. **Giuseppe,** via Gorini 14, Lodi . . *5 giugno 1895.*
Belloni dott. **Cesare**, via Solferino 11, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Belloni dott. **Ernesto,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *16 maggio 1903.*
Bertarelli figli di Gius. (ditta), via S. Orsola 1, Milano *7 marzo 1896.*
Bertocchi dott. **Camillo,** Latteria, Casalpusterlengo *19 novembre 1898.*
Bertolio prof. **Sollmann,** Politecnico, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Bertoni dott. **Ercole,** Laboratorio chimico commerciale San Josè di Costa Rica (America Centrale) *3 dicembre 1904.*
Bertoni prof. **Giacomo,** R. Accademia Navale, Livorno *23 febbraio 1895.*
Besana prof. **Carlo,** Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *23 febbraio 1895.*
Bianchi Alberto, via S. Maria Valle 7, Milano . . *19 maggio 1906.*
Bianchi Alberto Edoardo, via Marsala 11, Milano . *19 maggio 1906.*
Bianchi dott. **Arnaldo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, via Melchiorre Gioja 3, Milano . *22 giugno 1901.*
Biffi dott. cav. **Antonio,** via Paleocapa 2, Milano . *23 febbraio 1895.*
Bigatti ing. **Carlo,** Stabil. Erba, via Marsala 5, Milano *2 marzo 1901.*
Biginelli dott. **Pietro,** Laboratori di Sanità, piazza Vittorio Emanuele 12, Roma . . . . *15 maggio 1895.*
Billitz ing. **Geza,** Latteria Grün, Locate Triulzi . *5 giugno 1895.*
Biscaro dott. **Giuseppe,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Bolis dott. **Aldo,** via S. Raffaele 3, Milano . . . *16 marzo 1901.*
Bonazzi dott. **Fernando,** via Pietro Verri 14, Milano *3 dicembre 1904.*
Borlinetto dott. **Oreste,** Ospedale Militare, Torino . *13 gennaio 1900.*
Bordoni Ang., Vetreria Bordoni, v. Savona 27, Milano *5 giugno 1895.*
Bordoni ing. **Domenico,** Vetreria Bordoni, via Savona 27, Milano . . . . *5 giugno 1895.*
Bresciani dott. **Giuseppe,** Brescia . . . . *27 maggio 1905.*
Bruni dott. prof. **Giuseppe,** R. Università, Parma . *27 gennaio 1906.*
Burnazzi dott. **Tito,** Ravenna . . . . *14 febbraio 1903.*
Buzzetti Costantino, Chem. Fabrik Schreurs e Corti, Milano . . . . *19 maggio 1906.*
Buzzi prof. **Tullio,** R. Scuola di tessitura e tintoria, Prato . . . . *5 novembre 1898.*

C

Caccia Pietro, via Borgonovo 16, Milano . . . . *19 maggio 1906.*
Candia dott. **Camillo,** via Bernardino Corio 1, Milano *11 marzo 1899.*
Candiani dott. comm. **Ettore,** via Cesare da Sesto 12, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Candiani comm. **Gius.,** via Cesare da Sesto 12, Milano *5 giugno 1895.*
Cantù dott. **Francesco,** via S. Gerolamo 3, Milano . *23 febbraio 1895.*
Cappia Giuseppe, Società Italiana di tessuti stampati, Omegna . . . . *30 giugno 1900.*

Caravaggi dott. **Arturo,** R. Università, Parma . . *24 febbraio 1906.*
Carcano dott. **Luigi,** via Mario Pagano 12, Milano *10 aprile 1897.*
Carini ing. **Federico,** via Torchio 4, Milano . . . *23 febbraio 1895.*
Carrara prof. **Giacomo,** Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *22 febbraio 1902.*
Castoldi dott. **Arturo,** via Fiori Oscuri 13, Milano . *23 febbraio 1895.*
Cattadori dott. **Federico,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *28 gennaio 1906.*
Ceccarelli, Tedeschi e C., corso XXII Marzo 34, Milano *23 febbraio 1895.*
Cederna cav. **Antonio,** via Olmetto 3, Milano . . . *15 maggio 1895.*
Cederna Giulio, via Olmetto 3, Milano . . . . . *17 dicembre 1904.*
Cerletti dott. **Aldo,** Agenzia Enologica, corso Venezia 93, Milano . . . .
Chiari ing. **Torquato,** viale P. Garibaldi 6, Milano *10 marzo 1900.*
Chierichetti dott. **Guido,** fabbr. di margarina e stearina Chierichetti e C. di Milano, Rifredi (Firenze) *23 febbraio 1895.*
Chinali rag. **Attilio,** via Montebello 14, Milano . . *3 giugno 1899.*
Coffetti dott. **Giulio,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . . . .
Colombi dott. **Cesare,** via S. M. Fulcorina, 11, Milano *14 ottobre 1895.*
Colombi dott. **Emilio,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *2 giugno 1899.*
Colombo Enea, via S. Martino 9, Milano. . . . . *5 novembre 1898.*
Colombo dott. **Guido,** via S. Croce, 4 Milano . . . *3 novembre 1900.*
Contardi dott. **Angelo,** Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *16 marzo 1901.*
Coppadoro dott. **Angelo,** Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 dicembre 1902.*
Corbellini Eugenio, via Brera 2, Milano . . . . *3 dicembre 1898.*
Corbetta dott. **Pietro,** Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano. . . . . *23 febbraio 1895.*
Cornalba dott. **Gaetano,** Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *9 febbraio 1901.*
Craveri dott. **Giovanni,** ditta Soldati, Craveri, Tagliabue e C., calle Victoria 2601, Buenos Aires *18 novembre 1899.*
Crippa dott. **Carlo,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *10 gennaio 1903.*
Curletti Pietro, via Brisa 3, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*

D

Decio ing. **Giulio,** via S. Agnese 5, Milano . . . *15 maggio 1895.*
De Gaspari dott. **Ausonio,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *2 marzo 1901.*
De Giorgis dott. **Pietro,** Scuola Gallini, Voghera. . *11 febbraio 1905.*
Del Bianco dott. **Attilio,** Stearineria, Rifredi (Firenze) *23 febbraio 1895.*
Dellepiane Franco, Novi Ligure . . . .

Demarziani dott. **Emilio**, ditta Paganini, Villani & C., via Bramante 49, Milano . . . . *19 maggio 1900.*
De Micheli Pietro, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa . . . . *28 gennaio 1905.*
De Stefani dott. **Pio**, via Boccaccio 35, Milano . . *27 marzo 1905.*
De Strens ing. **Emilio**, per la ditta Babcock & Wilcox, via Dante 4, Milano . . . . *29 gennaio 1900.*
De Vecchi dott. **Augusto**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *11 febbraio 1905.*
De Vecchi Pellati dott. **Nicola**, Cartiera V. Valvassori Franco, Lanzo Torinese . . . . *23 febbraio 1895.*
Di Nola dott. **Ett.**, Lab. compart. delle Gabelle, Milano *22 giugno 1901.*
Dupont Francesco, ing. chimiste 96, rue d'Hauteville, Paris X^{e} . . . . *4 novembre 1899.*

E

Eisentraeger Guglielmo, via Gesù 4, Milano . . . *3 dicembre 1898.*
Erba dott. **Ulisse**, piazza Buonarroti 21, Milano . . *20 giugno 1896.*

F

Fachini dott. **Stefano**, Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *3 dicembre 1898.*
Felli Enrico, Cotonif. Bergamasco. Ponte di Nossa *19 maggio 1906.*
Fenaroli Pietro, via Monforte 7, Milano . . . . *2 gennaio 1906.*
Ferrari dott. **Mario**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *14 dicembre 1901.*
Fino Carlo, Fabbrica di concimi e panelli di sanguemelassa Carlo e Silvio Fino, v. Savona 50, Milano *9 febbraio 1896.*
Fino dott. prof. **Vincenzo**, Scuola Cavour, via Arsenale 36, Torino . . . . *5 novembre 1898.*
Flick dott. **Vittorio**, Ditta Kalle e C., v. Solferino 20, Milano . . . . *19 maggio 1906.*
Foà Piccoli dottoressa **Jone**, vico Medina 9, Napoli *2 marzo 1901.*
Fornara dott. **Cesare**, Stamperia Lombarda, Novara *17 dicembre 1904.*
Franzoni dott. **Carlo**, corso Venezia 8, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Frigerio dott. **Francesco**, p. S. Giovanni in Conca 2, Milano . . . . *16 marzo 1901.*
Frigerio dott. **Marco**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Frizzi dott. **Riccardo**, corso Concordia 16, Milano *5 giugno 1897.*
Funaro prof. **Angiolo**, del Laboratorio chimico municipale, p. Magenta 2, Livorno . . . . . . *23 novembre 1901.*

G

Gabba prof. dott. comm. **Luigi**, Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Gadda Pietro, corso Vercelli 133, Milano . . . . *19 maggio 1906.*
Gaggi dott. **Carlo**, via S. Antonio 22, Milano . . *30 giugno 1900.*

Galli dott. **Enrico,** Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano . . . . *22 dicembre 1902.*
Ganassini prof. **Domenico,** Istituto di chimica farmaceutica, Pavia . . . . *10 novembre 1901.*
Gianoli prof. cav. **Giuseppe,** via Lentasio 1, Milano *23 febbraio 1895.*
Gigli ing. **Giglio,** via Bernina 31, Milano . . . . *18 dicembre 1897.*
Gigli dott. **Torquato,** via S. Maria 20, Pisa . . . *23 febbraio 1895.*
Ginoulhiac dott. **Eugenio,** via Pontaccio 14, Milano *27 gennaio 1906.*
Giongo Carlo, via Circo 12, Milano . . . . *25 marzo 1899.*
Giulini dott. **Angelo,** corso S. Celso 5, Milano . . *8 aprile 1899.*
Gonzales ing. **Tito,** via Guastalla 5, Milano . . *26 gennaio 1896.*
Gorni dott. **Felice,** Università, Ferrara . . . . . *22 giugno 1901.*
Grimaldi dott. **Carlo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, Verona . . . . *1 dicembre 1900.*
Guareschi cav. prof. **Icilio,** Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università, Torino . . . . *5 giugno 1895.*
Guidorizzi dott. **Arturo,** viale Vittoria 34, Milano . *24 giugno 1905.*

H

Hannau prof. **Camillo,** Società Italo-Americana dei petroli, Roma . . . . *5 dicembre 1896.*
Heimann Enrico e **C.,** via G. Castiglia 26, Milano . *8 aprile 1899.*
Hoepli comm. **Ulrico,** Galleria De Cristoforis, Milano *19 giugno 1897.*
Hussi Hans, Manifattura Hussi, Luino . . . . . *19 maggio 1906.*

K

Kahn Aron, fabbrica di carte fotografiche, via Giuseppe Sirtori 5, Milano . . . . *5 novembre 1898.*
Keller Ernesto, Omegna . . . . *19 maggio 1906.*
Körner prof. dott. cav. uff. **Guglielmo,** Laboratorio di chimica organica, della R. Scuola superiore di agricoltura, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*

I

Inverni dott. **Carlo,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novemb. 1905.*

L

Landolt dott. **Luigi,** Fabbrica di concimi Vogel, Bovisa (Milano) . . . . *15 maggio 1895.*
Lepetit, Dollfus e **Gansser** (ditta), via Rosolino Pilo 2, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Lepetit cav. **Roberto,** Garessio (Cuneo) . . . . . *5 febbraio 1898.*
Lepetit dott. cav. **Roberto,** Fabbrica di colori, Garessio (Cuneo) . . . . *23 novembre 1895.*

Levi dott. **Camillo,** Laboratorio per le esperienze sulla carta, piazza Cavour 4, Milano . . . . *3 novembre 1900.*
Livraghi. Angelo, via Milazzo 6, Milano . . . . *28 gennaio 1905.*
Locatelli dott. **Mario,** via XX Settembre 24, Milano *14 febbraio 1903.*
Loi dott. **Domenico,** via F. Cavallotti 2, Milano. . *19 novembre 1900.*
Longhi dott. **Achille,** Acciaierie italiane di Bolzaneto, via Balbi 38-39, Genova . . . . *17 novembre 1900.*
Lucchini dott. **Virginio,** via A. Appiani 9, Milano . *17 novembre 1900.*
Lucini dott. **Nino,** corso Indipendenza 1, Milano . *15 aprile 1905.*
Lustig dott. **Giuseppe,** via Spiga 25, Milano . . . *22 gennaio 1898.*
Luxardo prof. cav. **Ottorino,** R. Istituto tecnico, Venezia . . . . *23 febbraio 1895.*
Luzzatto cav. **Cesare,** foro Bonaparte 65, Milano . *15 maggio 1895.*

M

Maderna dott. **Gaetano,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . . . *20 dicembre 1905.*
Magni cav. **Magno,** Fabbrica di concimi chimici, Vicenza . . . . *21 marzo 1903.*
Magri dott. **Giuseppe,** R. Università, Pisa . . . . *18 novembre 1905.*
Majna dott. **Giuseppe,** Farmacia dell'Ospedale Civile, Alessandria . . . . *16 dicembre 1899.*
Malerba dott. **Onorato,** Fabbrica di candele e saponi Berselli e C., via Bossi 2, Milano . . . *23 febbraio 1895.*
Manzoni dott. **Enrico,** via S. Paolo 11, Milano . . *19 giugno 1897.*
Mapelli Emilio, via Caradosso 12, Milano . . . . *1 dicembre 1900.*
Maraschini dott. **Ferdinando,** via Fieno 3, Milano . *28 gennaio 1905.*
Mari ing. **Giovanni,** Società Italiana degli alcools, via Arena 21, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Martignoni, Mela e C. (ditta), piazza S. Marcellino 6-5, Genova . . . . *18 novembre 1899.*
Masera dott. **Ercole,** viale P. Garibaldi 14, Milano. *18 novembre 1905.*
Masserano dott. **Guido,** Miniere di Monteponi, Sardegna . . . . *11 maggio 1901.*
Mazzaron dott. **Giuseppe,** Laboratorio chimico municipale, Vicenza . . . . *8 aprile 1899.*
Mazzetti ing. cav. **Lodovico,** via Solferino 20, Milano *4 dicembre 1897.*
Mazzucchelli ing. **Vittorio,** via A. Saffi 17, Milano *18 dicembre 1897.*
Mazzucchi dott. **Carlo,** via Lecco 17, Monza . . . *4 novembre 1905.*
Mendini dott. **Achille,** corso P. Romana 64, Milano *5 giugno 1895.*
Menin dott. **Alfredo,** via Boccaccio 35, Milano . . *27 febbraio 1904.*
Menozzi prof. cav. uff. **Angelo,** Laboratorio di chimica agraria e Stazione agraria sperimentale, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Meyer Carlo, Ditta Fischer e Unod, Milano . . . *19 maggio 1906.*
Meyer Max, Colorificio ital., via S. Cristoforo, Milano *5 giugno 1895.*

Misani prof. **Davide**, R. Istituto tecnico, via Capre 5, Cremona . . . . *23 febbraio 1895.*
Molinari prof. **Ettore**, Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri, via S. Marta 18, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Monforte Ferrario Riccardo, via Moscova 54, Milano *26 giugno 1900.*
Montemartini dott. **Clementino**, Laboratorio centrale delle Gabelle, Roma . . . . *22 dicembre 1902.*
Monti dott. **Carlo**, Cotonificio Borghi, Varano . . *22 dicembre 1902.*
Morelli Ugo, via Boccaccio 21, Milano . . . . . *16 dicembre 1905.*
Mori Arnaldo, via Lazzaro Palazzi 4, Milano . . . *31 gennaio 1903.*
Moro Alfonso, via S. Simpliciano 2, Milano . . . *30 marzo 1901.*
Morselli dott. **Giovanni**, Stabilimento Carlo Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *22 marzo 1902.*
Mottana Eugenio, via Aurelio Saffi 26, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Mrach ing. **Adolfo**, Stabilimento Pirelli, Ponte Seveso, Milano . . . . *19 febbraio 1898.*
Muraro dott. **Francesco**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *25 febbraio 1905.*

N

Namias cav. prof. **Rodolfo**, via Malpighi 3, Milano . *25 aprile 1896.*
Nardi Ugo, Stabilimento C. Erba, Dergano . . . . *25 febbraio 1899.*
Nasini prof. **Raffaello**, R. Università, Padova . . . *5 dicembre 1896.*
Negri prof. **Camillo**, R. Istituto tecnico, Verona . . *10 aprile 1897.*
Neppi dott. **Bice**, Istituto sieroterapico, Milano . . *23 febbraio 1997.*
Noelting prof. **Emilio**, Scuola di Tintoria, Mulhouse *19 maggio 1906.*

O

Omati Libero, Stabilimento Biancardi, Calvi e C., via Tortona 28, Milano . . . . *25 gennaio 1902.*
Orefici ing. **Oscar**, corso Umberto I, Napoli . . . *19 dicembre 1903.*
Ortoleva prof. **Giovanni**, R. Istituto tecnico Carlo Cattaneo, piazza Mentana, Milano . . . . . . *3 dicembre 1904.*

P

Paoli dott. **Umberto**, Umberto, Società d'elettrolisi italiana, Rescaldina (Milano) . . . . *2 dicembre 1906.*
Pagani dott. **Flaminio**, Stabilimento Migone, corso Buenos Aires, Milano . . . . *25 aprile 1896.*
Pagani dott. **Mario**, via Castelnuovo 7, Como . . *6 febbraio 1904.*
Paganini, Villani e C., Società pel commercio di coloniali, droghe e medic., v. Leopardi 15, Milano *20 giugno 1896.*
Parenti dott. **Carlo**, Acciaierie, Valdocco (Torino) *18 aprile 1903.*
Parmeggiani dott. **Aurelio**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *3 dicembre 1904.*
Parodi Delfino ing. **Leopoldo**, Fabbrica nazionale degli Alcools, Savona . . . . *19 maggio 1900.*

Pasetti Creso, via Unione 18, Milano . . . . . *19 maggio 1906.*
Pasini dott. **Piero**, R. Stazione agraria, Udine . . *6 giugno 1896.*
Pasqualini prof. cav. uff. **Aless.,** R. Staz. agr., Forlì *6 giugno 1897.*
Pasqualis prof. **Giusto,** Istituto bacologico, Vittorio Veneto . . . . *19 dicembre 1896.*
Pastori ing. **Cleto,** Manifattura Pastori, via Tortona 40, Milano . . . . *19 novembre 1904.*
Paternò prof. **Emanuele,** senatore del Regno, via Nazionale 13, Roma . . . . *22 aprile 1899.*
Pavesi dott. **Vittorio,** Laborat. Municipale, Piacenza *27 gennaio 1900.*
Pellegrini dott. **Luigi,** via Senato 8-A., Milano . . *6 febbraio 1904.*
Pellizza dott. **Arturo,** viale Volta 11, Milano . . *16 maggio 1903.*
Perelli ing. **Guido,** Associazione utenti caldaie a vapore, via Cappuccio 14, Milano . . . . . *5 aprile 1902.*
Pessina dott. **Gius.,** Farmacia dell'Osp. Magg. Milano *5 giugno 1896.*
Pettazzi dott. **Ubaldo,** Laboratorio di Chimica Agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *27 giugno 1903.*
Piccinini dott. **Prassitele,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novembre 1905.*
Pigorini dott. **Pio,** Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *8 gennaio 1898.*
Piutti prof. **Arnaldo,** R. Università, Napoli . . . *18 novembre 1899.*
Pollacci prof. comm. **Egidio,** Labor. di chimica farmaceutica e tossicologica nella R. Università, Pavia *23 febbraio 1895.*
Ponci cav. dott. **Luigi,** R. Istituto tecnico, Como . *23 febbraio 1895.*
Prada rag. **Demetrio,** via Fontana 16, Milano . . *25 aprile 1896.*
Preiser Ermanno, Ditta Preiser e C., via Lazzaretto 14, Milano . . . . *18 dicembre 1897.*
Puerari dott. **Giovanni,** via Stazione 1, Cremona . . *15 maggio 1895.*
Pugnetti dott. **Gius.,** Stamperia Bernocchi, Legnano *19 maggio 1906.*
Purgotti dott. **Attilio,** R. Scuola Superiore d'Agricoltura, Portici . . . . *15 maggio 1895.*

R

Radice dott. **Giosuè,** corso Garibaldi 2, Milano . . *14 maggio 1898.*
Ravizza Vittore, Linificio e Canapificio Nazionale, corso S. Celso 42, Milano . . . . *3 dicembre 1899.*
Redaelli ing. **Pietro,** Lecco . . . . *13 novembre 1898.*
Remondini dott. **Giuseppe,** via Ariosto 29, Milano *23 febbraio 1895.*
Repanai prof. **Gino,** Scuola agraria Gallini, Voghera *25 febbraio 1899.*
Richard cav. **Augusto,** corso Venezia 52, Milano . *5 giugno 1895.*
Rittermann Daniele, Cotonificio Bergamasco, Ponte di Nossa . . . . *19 maggio 1906.*
Riva dott. **Eugenio,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *9 febbraio 1896.*
Rodatz dott. **Paolo,** Fabbrica di concimi, Vercelli . *5 giugno 1895.*
Romagnoli dott. **Achille,** c. Garibaldi 83-85, Milano *23 febbraio 1895.*

Rossi dott. **Carlo,** Legnano . . . . *5 dicembre 1903.*
Rossi dott. **Giulio,** corso S. Celso 33, Milano . . . *31 gennaio 1895.*
Rota prof. **Giovanni Angelo,** Sondrio . . . . . . *19 dicembre 1896.*
Rotondi ing. cav. prof. **Ermenegildo,** Museo industriale, Torino . . . . *26 gennaio 1896.*
Rotondi ing. **Pietro,** Paderno Dugnano . . . . . *6 giugno 1896.*
Roveda Giovanni Battista, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novembre 1895.*
Rusconi Mario, Tint. Rusconi vl. P. Romana, Milano *25 aprile 1896.*

S

Sala Virginio, Saronno . . . .
Salmoiraghi ing. **Francesco,** p. Castello 17, Milano *7 marzo 1896.*
Sarti dott. **Vittorio,** Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *28 gennaio 1905.*
Schiaparelli dott. **Emilio,** via Fatebenefratelli 7, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Seassaro dott. **Piero,** Oleificio, Sampierdarena . . *14 gennaio 1905.*
Sessa cav. **Antonio,** via Borgonuovo 14, Milano . . *15 maggio 1895.*
Sessa Enrico, via Borgonuovo 14, Milano . . . . *15 maggio 1895.*
Sessa Luigi, via Arena 21, Milano . . . . *9 febbraio 1907.*
Severini dott. **Ferruccio,** Como . . . . *18 novembre 1899.*
Siemoni dott. **Valfredo,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *15 dicembre 1906.*
Sifferlen Edoardo, Società Italiana della seta Chardonnet, Padova . . . . *19 maggio 1906.*
Sismondi ing. **Alfredo,** Oleificio pavese, Pavia . . *22 dicembre 1902.*
Sizzo dott. **Neri,** via Petrella 14, Milano . . . . *7 maggio 1904.*
Soncini dott. **Emilio,** via A. Appiani 15, Milano . *14 gennaio 1905.*
Spasciani ing. **Mesmer,** Vetreria lombarda, via Savona 63, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Spica prof. **Pietro,** R. Università, Padova . . . . *27 novembre 1900.*
Spreafico Pompeo, via Lazzaro Palazzi 6, Milano . *23 febbraio 1895.*
Squassi Felice di **Odoardo,** via Amedei 13, Milano *18 dicembre 1897.*
Stella dott. cav. **Gustavo,** Primo Sindacato agrario cooperativo, piazza Fontana 2, Milano . . . *15 maggio 1895.*
Stoppani dott. **Ermenegildo,** Vicenza . . . . *23 febbraio 1895.*

T

Tarlarini ing. **Carlo,** stabilimento De Angeli, alla Maddalena, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Tellera dott. **Giacomo,** viale P. Lodovica 47, Milano *15 maggio 1895.*
Tobler dott. **Oscar,** Agnano (Pisa) . . . . . . *27 gennaio 1900.*
Tomarchio dott. **Giuseppe,** via Paleocapa 21, Savona *22 marzo 1902.*
Tondani dott. **Carlo,** R. Università, Napoli . . . *7 maggio 1904.*
Tornani dott. **Ercole,** via S. Marta 18, Milano. . . *10 febbraio 1906.*
Torrini dott. **Ugo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, Milano . . . . *14 febbraio 1900*

Trabattoni dott. **Enrico**, via Leopardi 29, Milano . *16 maggio 1903.*
Truffi prof. **Ferruccio**, Scuola di commercio, Venezia *11 maggio 1901.*
Turco dott. **Giacomo**, via Marsala 6, Milano . . . *14 febbraio 1903.*

U

Usiglio dott. **Angelo**, corso P. Nuova, 36, Milano . *7 gennaio 1899*

V

Vandone Gianfranco, Codigoro (Ferrara) . . . . *3 giugno 1899.*
Vanossi ing. **Lorenzo**, via Pr. Umberto 8, Milano . *23 novembre 1895.*
Vanzetti dott. **Lino**, Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *27 gennaio 1900.*
Venturini Vittorio, via Orefici 2, Milano . . . . *11 marzo 1899.*
Venzaghi Pietro, Busto Arsizio . . . . *19 maggio 1906.*
Vicaro ing. **Edoardo**, via S. Vittore Grande 6, Milano *19 maggio 1906.*
Vigevano dott. **Egidio**, via Pindemonte 1, Milano . *21 marzo 1896.*
Villa dott. **Giov. Battista**, Società per l'Industria Chimica di Basilea, via Magenta 78, Milano . . . *19 maggio 1906.*
Villavecchia prof. **Vittorio**, Laboratorio centrale delle Gabelle, piazza Mastai, Roma . . . . . *5 novembre 1898.*
Visconti di Modrone conte **Giuseppe**, via Cerva 44, Milano . . . . *17 dicembre 1904.*
Vitali prof. **Dioscoride**, R. Università, Bologna . . *16 dicembre 1899.*
Vitali prof. **Guido**, Cartiera di Maslianico, Como . *25 aprile 1896.*
Vogel ing. **Luigi**, via Cusani 5, Milano . . . . . *25 aprile 1896.*
Volpato dott. **Giacinto**, via Larga 6, Milano . . . *24 marzo 1906.*

W

Wagner dott. **Edoardo**, via Bassano Porrone 6, Milano *28 giugno 1902.*

Z

Zambelletti dott. **Leopoldo**, piazza S. Carlo, Milano *23 febbraio 1896.*
Zamboni Cesare, Società Italiana per la fabbricazione del Cemento Portland Zamboni, Stock e C., Spalato (Dalmazia) . . . . *22 marzo 1902.*
Zanoni ing. **Augusto**, via Orefici 2, Milano . . . *9 aprile 1894.*
Zanotti prof. **Venturo**, Fabbr. di concimi, Treviglio *4 dicembre 1897.*
Zappa dott. **Ettore**, corso Buenos Aires 3, Milano . *23 febbraio 1895.*
Zavaritt dott. **Giulio**, Consorzio agrario, Bergamo . *4 luglio 1896.*
Zecchini prof. **Filippo**, R. Istituto Tecnico, Pavia . *11 maggio 1901.*
Zecchini prof. ing. cav. **Mario**, R. Stazione sperimentale agraria, via Ormea 47, Torino. . . . *4 luglio 1896.*
Zenoni dott. **Menotti**, chimico-farmacista, Monza . *23 febbraio 1895.*
Zironi dott. **Cesare**, via Cernaia 11, Milano . . . *23 febbraio 1895.*

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 6 aprile 1907.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. G. Ercolini: Sulla radioattività delle sorgenti minerali delle nuove terme in Montecatini (Valdinievole); 3. A. Purgotti: Sull'impiego dell'idrogeno fosforato solido in sostituzione del fosforo bianco nell'industria dei fiammiferi; 4. G. Morselli: Quattro anni di agevolezze fiscali a favore dell'alcool denaturato per le industrie in Italia; 5. G. Gianoli: Ancora sull'olio dei motori Diesel; 6. Secondo Congresso nazionale di chimica applicata.

Presiede il prof. Gianoli. Viene proclamato socio l'ing. Signorini di Piacenza. In assenza degli autori vengono lette dal Segretario le comunicazioni del dott. Ercolini e del prof. Purgotti. La comunicazione del dott. Morselli, per desiderio dell'autore, che non può intervenire alla seduta, viene rimandata alla seduta prossima.

Sull'olio pei motori Diesel, a complemento di quanto ha esposto nella seduta del 9 marzo, l'autore fa osservare che con lo sgravio del petrolio e della benzina votato dal Parlamento, non è però stato risolto il problema della importazione degli oli minerali pesanti e dei residui della distillazione del petrolio grezzo, che verrà esaminato in occasione degli accordi doganali colla Romania.

Riferendosi alla importanza che acquistano sempre più i motori a combustione diretta, accennata nella precedente comunicazione, l'autore rileva la necessità che gli oli destinati ad alimentare queste macchine godano di una tariffa di favore affinchè entrino in concorrenza col litantrace per la produzione della forza motrice.

Essendo a conoscenza delle disposizioni progettate per il trattamento doganale dei prodotti che fanno parte della convenzione colla Romania, trova ragione di compiacersi che il Governo abbia accolto

la massima di togliere gli ostacoli all'importazione dei residui di petrolio col ridurre il dazio a L. 2 alla tonnellata. Sgraziatamente, però, le condizioni che furono stabilite perchè gli oli siano ammessi a questo trattamento escludono la possibilità di utilizzarli per i motori Diesel, poichè i prodotti compresi nella categoria fissata dal progetto ministeriale, per la loro eccessiva vischiosità, non defluirebbero dai serbatoi del cilindro dei motori e non potrebbero trovare impiego che nei focolai ordinari in condizioni tutt'altro che vantaggiose. Mentre gli oli, che si destinano ai motori Diesel in Svizzera ed in Germania, non hanno densità che di 0,880, quelli che godrebbero il beneficio di L. 2 alla tonnellata dovrebbero avere un peso specifico superiore a 0,925, non contenere più del 20 % in volume di prodotti distillanti sino a 310° C.; il loro punto di infiammabilità non dovrebbe superare i 100° C. con una proporzione di una materia bituminosa solubile nell'acido solforico concentrato che eccede 15 %.

Come si vede, i caratteri prescritti corrispondono a quelli del *masut*, o residuo vischioso nerastro della distillazione del petrolio grezzo, che da solo è inservibile per i motori Diesel; e perciò, se il Governo non vorrà modificare le prescrizioni stabilite, l'industria italiana non potrà approfittare dei vantaggi che le vicine fonti di petrolio pongono a disposizione a prezzi vantaggiosi.

È noto, infatti, che l'energia ritraibile dagli olii minerali può essere sfruttata con un rendimento assai maggiore di quello del litantrace soltanto a condizione di operare la combustione nel cilindro del motore stesso. In questo caso il rendimento termico può raggiungere 34,5 % del teorico, mentre lo stesso olio, se abbruciato nel focolaio di una caldaia per azionare un motore a vapore, non rende in eguali condizioni di potenzialità che 14 %, sicchè, laddove occorrono, ad es., gr. 180 di olio per ogni HP-ora per i motori Diesel, se ne devono impiegare gr. 430 se trattasi di sviluppare la stessa energia in una motrice a vapore.

Rimanendo per conseguenza invariato il dazio di L. 8 per gli oli pesanti della tariffa vigente che hanno densità inferiore a 0,925, il costo dell'olio per motori Diesel ammonterebbe a L. 20-22 per quintale e riuscirebbe proibitivo.

Per questo fatto converrà insistere presso il Governo affinchè applichi criteri di maggiore larghezza per sottrarci dalla crisi minacciosa del carbone col favorire la importazione di oli minerali sufficientemente fluidi da potere essere abbruciati direttamente nelle motrici.

Dopo alcune osservazioni dell'ing. Perelli e dell'ing. Ceccarelli, fu approvato all'unanimità il seguente voto:

" *La Società Chimica di Milano nella seduta del 6 corrente, dopo di avere esaminate le prescrizioni stabilite per la importazione dei residuati del petrolio, contenute negli accordi doganali stipulati con la Romania, e tenendo conto del fatto che gli oli minerali non possono entrare in concorrenza col litantrace per la produzione della forza*

motrice, se non laddove la combustione si opera direttamente nel cilindro della motrice e non nei focolai dei generatori di vapore, esprime il voto che nella categoria degli oli sottoposti al dazio di L. 2 alla tonnellata siano compresi anche quelli che per la loro fluidità possono essere utilizzati direttamente nei motori Diesel e che conseguentemente vengano modificati i caratteri chimici e fisici dapprima stabiliti per i residuati di petrolio, affinchè si renda industrialmente possibile il loro uso e riesca meno gravosa l'attuale crisi del carbone. „

Da ultimo fu discussa dal Presidente la opportunità di differire il secondo Congresso nazionale di chimica applicata al 1911, prendendo occasione della Mostra internazionale che si terrà a Torino nella ricorrenza del cinquantesimo anniversario della proclamazione del Regno d'Italia.

Parlarono contro la proposta del Presidente l'ing. Ceccarelli ed il prof. Molinari; in favore il cav. Cederna e il prof. Gabba.

Per ragioni finanziarie e di convenienza e perchè nel 1909 avrà luogo il Congresso di Londra, l'assemblea approva la proposta del Presidente di rinunciare al compito di tenere in Milano il secondo Congresso nazionale di chimica applicata e di affidarne l'organizzazione pel 1911 alla Società Chimica di Torino.

Seduta del 20 aprile 1907.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. G. Morselli: Quattro anni di agevolezze fiscali a favore dell'alcool denaturato per le industrie in Italia; 3. G. Coffetti e G. Maderna: Sulla determinazione dei componenti le miscele nitranti; 4. G. Gianoli: Sopra un metodo rapido di determinazione dell'azoto nelle sete; 5. Conversazione: Nelle condizioni attuali del mercato può reggersi economicamente l'industria della soda elettrolitica senza l'utilizzazione del cloro?

Presiede il prof. Gianoli. Vengono presentate le domande a soci dell'ing. Giovanni Battista Pirelli, dell'ing. Enrico Canziani e del prof. Giovanni Gianoli.

Il dott. Morselli esamina gli effetti delle agevolezze che il Governo ha concesso a favore dell'alcool denaturato durante gli ultimi quattro anni.

Le conclusioni dell'autore verranno riprodotte per intero nell'*Annuario* e verranno messe in discussione in una prossima seduta.

I dott. Coffetti e Maderna presentano i risultati delle loro ricerche sui metodi d'analisi delle miscele nitranti che servono per preparare le sete artificiali e le polveri senza fumo; e il prof. Gianoli, per incarico della Commissione per gli studi sulla seta, descrive le modificazioni introdotte nel metodo di determinazione dell'azoto nelle sete allo scopo di rendere rapido il controllo dei filati e dei tessuti.

Da ultimo lo stesso prof. Gianoli riferisce intorno alla seguente domanda pervenuta alla Presidenza: *Nelle condizioni attuali del mercato*

può reggersi economicamente l'industria della soda elettrolitica senza l'utilizzazione del cloro?

Ricorda, innanzitutto, che il quesito sul quale la Società Chimica è invitata ad esprimere il suo avviso scaturisce dalle discussioni sollevate dai consumatori di cloruro di calce, dopo che il Governo ha stabilito il dazio di L. 4 per ogni 100 kg. di cloruro di calce che si importa.[1]

Accennate le ragioni che giustificano questo provvedimento invocato dai fautori dell'industria elettrochimica, dice che prendendo in esame questo problema si sarebbe tenuto strettamente nel campo tecnico, lasciando a chi si occupa di legislazione doganale il compito di valutare tutti i fattori economici che vi si connettono nei rapporti colle altre industrie ed in relazione agli accordi che legano il nostro Paese con quelli vicini.

Una fra le principali eccezioni mosse dagli oppositori del dazio consiste in ciò che l'industria elettrochimica italiana si troverebbe in condizioni più favorevoli di quella estera, perchè l'energia elettrica costerebbe assai meno ed il ricavo della soda caustica basterebbe ad assicurare la esistenza economica delle fabbriche di soda anche rinunziando allo sfruttamento del cloro. Proseguendo nel suo esame, il prof. Gianoli fa notare che coloro che seguirono le vicende finanziarie delle fabbriche estere di soda elettrolitica troveranno certamente strano che questa affermazione abbia potuto trovare credito, ma, poichè nella palestra dei nostri reggitori non prevalgono coloro che sono preparati a discussioni di questa natura, crede non debba essere opera vana di farne oggetto di discussione.

Volendo, innanzitutto, stabilire la influenza che il costo dell'energia elettrica esercita sulle spese complessive di fabbricazione della soda caustica, considera il caso che in Italia si possa avere all'incredibile buon mercato di L. 25 per Kwatt-anno notturno, che corrispondono a L. 40 per HP, ammettendo che all'estero, nelle regioni ricche di litantrace, si abbia a L. 86,40 sia col gas povero come col vapore. Prendendo per norma il reddito in soda caustica, constatato nell'esercizio di fabbriche note, deduce che la spesa per la energia elettrica, che gravita nelle condizioni accennate col processo Kastner-Kelner, è il seguente per ogni tonnellata di Na O H:

All'Estero L. 41,30 In Italia L. 23,90

La differenza sarebbe perciò di L. 17,40 per tonnellata, s'intende nella supposizione che il rendimento rimanga lo stesso, ciò che non accade col lavoro notturno, per il fatto della interruzione della corrente che provoca la riconversione di parte della soda in cloruro.

Questa minore spesa dovrebbe compensare, secondo gli oppositori del dazio, la rinunzia alla fabbricazione del cloruro di calce. Ma, se

[1] *L'Industria*, Vol. XX, pag. 69, Vol. XXI, pag. 33 e 66.

ciò fosse economicamente fattibile, rimarrebbe sempre l'imbarazzo di smaltire il cloro e poichè fino ad ora, fatta eccezione per i clorati e per alcuni derivati clorurati di limitato consumo, non si è trovato modo di utilizzarlo altrimenti se non sotto forma di ipoclorito, si dovrebbe ammettere che questo possa essere smaltito come un cascame di fabbrica qualsiasi. Alcuni accennarono già alla possibilità di disperderlo nel mare, ma per attuare questa insana idea occorre in ogni caso consumare della calce per dare al cloro una forma solida, occorrono recipienti per trasportarlo e la mano d'opera per eseguire tutte le operazioni; spese che, sommate con quelle generali, si valutano non inferiori a L. 5,80 al quintale e siccome per ogni 100 kg. di idrato sodico si hanno necessariamente kg. 220 di cloruro di calce, devesi riconoscere che contro un vantaggio di L. 17,40 per tonnellata si contrapporrebbe una spesa di L. 127,60, sicchè i pretesi vantaggi di cui godrebbe l'Italia si risolverebbero in un aggravio che renderebbe insostenibile l'industria della soda.

A questa conclusione si giunge anche prendendo a considerare le spese di esercizio delle officine per la scomposizione elettrolitica del sale comune, quali furono valutate dagli autori più conosciuti.

Infatti, addebitando tutte le spese di fabbricazione esclusivamente alla soda caustica, il costo di questa diverrebbe secondo il preventivo di Cross e Bevan [1] L. 323 alla tonnellata e secondo Haeussermann [2] L. 316. Prendendo per base gli accertamenti fatti da ultimo dai signori Zerr e Whitam [3] in due fabbriche che si valgono di diaframmi di asbesto, il costo sarebbe di L. 307 ed a eguali risultati è giunto anche il prof. Gianoli nei rilievi che ebbe occasione di fare in un impianto italiano.

Siccome nelle attuali condizioni del mercato da ogni tonnellata di idrato sodico (Na OH) non si ricavano sempre L. 300, devesi necessariamente conchiudere che la esistenza di questa industria è imperniata nella possibilità o meno di smaltire il cloruro di calce a prezzo conveniente.

La discussione sui mezzi per rendere vitale la scomposizione elettrolitica del sale marino viene rimandata ad una delle prossime sedute.

Seduta del 4 maggio 1907.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Vincenzo Fino sul tema: Industria delle terre rare.

Proclamati soci i signori ing. G. B. Pirelli, ing. E. Canziani e prof. Giov. Gianoli; il presidente prof. Gianoli dà subito la parola al

(1) *Journal of the Soc. of Chem. Industry*, 1892, pag. 162.
(2) *Zeitschrift fuer Elektrochemie*, 1895, pag. 21.
(3) *Electr. and Met. Ind.*, Vol. 4°, pag. 20.

prof. Fino di Torino, ringraziandolo di aver accettato l'invito della Società Chimica di Milano di tenere una conferenza sopra l'interessante e poco noto argomento delle terre rare.

Seduta del 18 maggio 1907.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. F. Carini: Sopra un nuovo regime dei forni per la cottura della calce; 3. Continuazione della discussione ed eventuale votazione: *a*) sui provvedimenti per agevolare l'industria ed il consumo dell'alcool; *b*) sulle condizioni dell'industria della soda elettrolitica; *c*) sui caratteri fisici e chimici degli oli minerali pei motori Diesel.

Presidenza del prof. Gianoli. L'ing. Carini prendendo occasione dei risultati che l'ing. Byron Elfred ha pubblicati nel giornale dell'Istituto Franklin di Filadelphia sull'impiego parziale del fumo dei forni per la cottura della calce per alimentare i focolai che servono al riscaldamento degli stessi forni, ha indagato col calcolo ed in base ai dati tratti dalla pratica il modo con cui si distribuisce il calore nelle diverse zone del materiale, seguendo questo nuovo sistema rispetto a quello comunemente impiegato. Il bilancio termico ha posto in luce le condizioni in cui l'utilizzazione del fumo permette di realizzare una economia di combustibile che può raggiungere il 54 % rispetto al consumo che si ha riscaldando il forno con focolaio separato. Rivendica all'ing. Guzzi il merito di avere per il primo applicato questo concetto ad un forno per la calcinazione del colcotar.

Sui provvedimenti per agevolare l'industria ed il consumo dell'alcool, in base alla relazione presentata dal dott. Morselli nella seduta del 20 aprile, l'assemblea approva il seguente ordine del giorno:

" *La Società Chimica di Milano, visti i risultati ottenuti in Italia dal nuovo regime fiscale degli alcool destinati alle industrie, riconoscendo la necessità di una riforma nell'attuale legislazione nel senso di renderla più liberale sotto il riguardo fiscale e più favorevole ai numerosi bisogni dell'industria chimica, seguendo in ciò l'esempio dei paesi più progrediti, delibera di nominare una Commissione la quale studi a fondo l'importante problema e riferisca entro un mese presentando una relazione informata al concetto di sottoporre proposte pratiche e concrete che poi siano con tutti i mezzi che riputeransi più idonei presentate e appoggiate presso il Governo.* "

Sulle condizioni dell'industria della soda elettrolitica, in seguito alle conclusioni comunicate dal presidente nella seduta del 20 aprile e dopo osservazioni del prof. Molinari e del prof. Menozzi, viene deferito alla Presidenza di formulare le proprie conclusioni che il prof. Gianoli ha così riassunte:

Dall'esame delle condizioni in cui si svolge l'industria della soda elettrolitica, risulta assodato che anche laddove si ammettesse che il

costo dell'energia elettrica fosse in Italia inferiore del 50 % rispetto a quello che si valuta all'estero, la industria fondata sull'elettrolisi del sale comune non riuscirebbe rimuneratrice quando non si avesse modo di sfruttare il cloro che contemporaneamente si produce, poichè gravi sarebbero le spese che si incontrerebbero a sbarazzarsi di questo sottoprodotto. Appare perciò giustificato il provvedimento che nell'interesse della nascente industria elettrochimica nazionale, il Governo ha preso per impedire che il mercato nostro venga sopraffatto dal cloruro di calce delle fabbriche estere.

Da ultimo alla richiesta del Ministero delle Finanze di formulare i caratteri fisici e chimici degli oli minerali destinati al funzionamento dei motori Diesel, dopo osservazioni del dott. Bianchi e del prof. Kœrner vengono approvate le proposte del prof. Gianoli così concepite: Il requisito essenziale a cui devono soddisfare gli oli per i motori a combustione diretta è quello della scorrevolezza, per modo che possano defluire facilmente dai serbatoi ai cilindri delle pompe d'alimentazione, anche nella stagione invernale. Tale particolarità s'impone specialmente allorquando trattasi di motori di riserva o di sussidio agli impianti idroelettrici e che devono essere azionati rapidamente entro locali non riscaldati. La scorrevolezza dell'olio minerale verrà stabilita mediante il viscosimetro per temperature vicine allo zero. Nessuna restrizione viene fatta per il colore e l'odore, ma per ciò che riguarda la presenza delle materie catramose è da osservare che queste non devono esservi in proporzione da far abbassare il potere calorifico al disotto di 10.000 calorie. In ogni caso occorre che l'olio non contenga materie minerali, le quali ostruirebbero gli organi del motore e neppure composti solforati che darebbero luogo a corrosioni.

Seduta del 1° giugno 1907.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Namias sul tema: Processi odierni per la fotografia dei colori.

Presiede il prof. Gianoli. È presentata la domanda a socio del dott. Annibale Moreschi di Milano.

Per invito del Presidente e per desiderio espresso dal prof. Balbiano, i Soci presenti prendono visione dell'ordine del giorno votato dalla Società Chimica di Roma nella seduta del 26 maggio sul modo di provvedere alle cattedre di chimica vacanti negli Istituti superiori e negli Istituti secondari, e richiamando la votazione già fatta sul medesimo argomento nella seduta del 29 aprile 1905, danno la loro adesione perchè l'ordine del giorno in parola venga presentato anche a nome della Società Chimica di Milano ai Ministri interessati.

Terminate le comunicazioni della Presidenza il prof. Namias svolge la sua conferenza sulla fotografia a colori, illustrandola con proiezioni e con prove ottenute coi processi attualmente seguiti, di cui alcuni da lui notevolmente migliorati.

BILANCIO DEL[...]

Consunt[...]

ENTRATA.

Contributi sociali:

		L.	c.	
Quote annue di 150 soci residenti	L.	1260	—	
„ „ 66 soci non residenti	„	660	—	
„ d'ingresso di 14 soci nuovi	„	70	—	
„ arretrate esatte	„	25	—	
				201[...]

Proventi diversi:

		L.	c.	
Annunci a pagamento	L.	200	—	
Rimborso ricevimento congressisti	„	82	—	
Interessi maturati al 31 dicembre 1906	„	13	27	
				29[...]

Fondo di cassa:

		L.	c.	
Azioni della Federazione	L.	100	—	
Rimanenza attiva al 31 dicembre 1905	„	394	47	
Quote arretrati da esigere	„	720	—	
Annunci da esigere	„	320	—	
Rimborsi da esigere (ricevimento congressisti)	„	385	50	
Rimanenza passiva a pareggio	„	1420	93	
				334[...]
			L.	5651

Prevent[...]

ENTRATA.

Contributi sociali:

		L.	c.	
Quote annue di 170 soci residenti	L.	2040	—	
„ „ 100 soci non residenti	„	1000	—	
Tasse d'ingresso di 10 soci nuovi	„	50	—	
				309[...]

Proventi diversi:

		L.	c.	
Annunci a pagamento	L.	320	—	
Rimborso estratti e vendita Annuario	„	50	—	
				37[...]

Fondo di cassa:

		L.	c.	
Azioni della Federazione	L.	100	—	
Quote arretrati da esigere	„	720	—	
Rimborsi da esigere	„	200	—	
Rimanenza passiva a pareggio	„	1040	—	
				206[...]
			L.	552[...]

Il cassiere E. ZAPPA. *Il pr*[...]

:IETÀ

3.

USCITA.

Spese ordinarie:					
namenti a giornali e acquisto di opere . . . . . L.	800	—			
ario . . . . „	1471	—			
tti delle memorie originali . . . . „	229	—			
lleria e circolari . . . . „	202	50			
postali e di scritturazione . . . . „	290	57			
. Federazione . . . . „	600	—			
			3593	87
Spese straordinarie:					
ie, *clichès*, piccole spese, ecc. . . . . L.	41	90			
imento congressisti . . . . „	467	50			
ramma al prof. Perkin . . . . „	22	40			
			531	80
Fondo di cassa:					
i della Federazione . . . . L.	100	—			
1906 da esigere . . . . „	720	—			
nistrazione . . . . „	320	—			
)rsi . . . . „	385	50			
			1525	50
		L.	5651	17

'.

USCITA.

Spese ordinarie:					
ıamenti a giornali e acquisto di opere . . . . . . L.	1000	—			
ırio . . . . „	1400	—			
ti . . . . „	300	—			
lleria e circolari . . . . „	250	—			
postali e di scritturazione . . . . „	300	—			
Federazione . . . . „	600	—			
ıra libri . . . . „	100	—			
			3950	—
Spese straordinarie:					
e, *clichès*, piccole spese . . . . L.	50	—			
			50	—
Fondo di cassa:					
della Federazione . . . . L.	100	—			
enza passiva 1906 . . . . „	1420	93			
			1520	93
		L.	5520	93

.I.

Il Segretario G. Appiani.

Seduta del 15 giugno 1907.

Ordine del giorno: 1. Comunicazioni della Presidenza; 2. V. Siemoni: Sulla determinazione delle finezze negli zolfi; 3. E. Molinari: Nuova reazione per differenziare le legature multiple dei composti benzenici ed alifatici; 4. F. Muraro: Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti prima del commercio. Parte VI ed ultima.

Presidenza del prof. Gianoli. Viene proclamato socio il dott. Annibale Moreschi di Milano.

Il dott. Siemoni riassume le ricerche da lui eseguite sulla determinazione della finezza degli zolfi semplici e degli zolfi ramati e precisamente sull'attendibilità dei metodi Chancel, Küster e Griffin.

Il prof. Molinari, che da alcuni anni si occupa delle applicazioni dell'ozono, presenta un metodo di indagine semplice e rapido per distinguere i composti non saturi a duplice legatura da quelli a triplice legatura della serie grassa e dai composti aromatici non contenenti nel gruppo benzenico vere doppie legature.

Il dott. Muraro, relatore della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio impiegati nella analisi chimica, presenta le proposte per una serie di reattivi a complemento delle altre già approvate nelle precedenti sedute. Questa relazione costituisce la parte VI ed ultima del lavoro fatto dalla Commissione.

Da ultimo viene letta una breve comunicazione inviata dal dottor Gigli sopra un impianto stabilito a Pisa per eliminare il ferro dalle acque potabili.

Essendo questa seduta l'ultima del primo semestre dell'anno, il Presidente esprime la soddisfazione del Consiglio per l'attività dimostrata dai Soci e per i contributi che recarono per l'incremento degli studi e del sodalizio.

Comunicazioni originali

SULLA DETERMINAZIONE DELL'ACIDO NITROSO E SUA SEPARAZIONE DALL'ACIDO NITRICO.

Nota di **G. Maderna** e **G. Coffetti**

letta nella seduta del 9 marzo 1907.

Numerosi sono i metodi indicati per la determinazione dell'acido nitroso: tralasciando di parlare di metodi, i quali non hanno oggidì che un valore storico, diremo che tre sono essenzialmente quelli attualmente usati. Tutti e tre questi metodi si basano sopra proprietà chimiche diverse dell'acido nitroso.

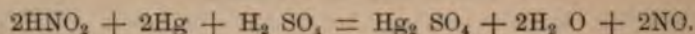
Il primo metodo si basa sull'azione dell'acido nitroso sul permanganato. Studiato per la prima volta da Feldhaus fu modificato in seguito da Lunge (1). Il Lunge giustamente osserva che per ottenere risultati esatti occorre far cadere la soluzione del nitrito in quella del permanganato acido per acido solforico, e non questa in quella, e ciò perchè, così operando, si verificano perdite non indifferenti per scomposizione dell'acido nitroso in NO e HNO^3.

Pur tuttavia, anche operando colle modificazioni apportate dal Lunge, si può constatare che dell'acido nitroso si svolge prima che esso abbia ad esercitare la sua azione sul permanganato, dimodochè i risultati che si ottengono sono un po' inferiori al vero.

Il secondo metodo, proposto pure dal Lunge, è il noto metodo gasometrico, il quale viene applicato a tutti gli acidi del-

(1) *Berl. Berichte*, 10,1075.

l'azoto e che si basa, per l'acido nitroso, sulla seguente reazione:

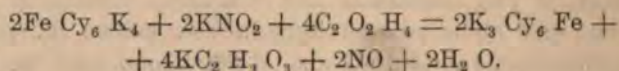
$$2HNO_2 + 2Hg + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2H_2O + 2NO.$$

L'apparecchio usato per questa determinazione è il noto nitrometro del Lunge. Il metodo però presenta l'inconveniente che il dosamento non può avvenire praticamente in presenza di molt'acqua, perchè in questo caso la separazione del solfato di mercurio impedisce la lettura esatta del volume. Lunge in questo caso consiglia l'impiego del gasvolumometro.

Il terzo metodo, che viene specialmente impiegato nelle fabbriche di colori per l'analisi dei nitriti, consiste in una vera e propria diazotazione operata su piccola scala. Nella soluzione acida per acido cloridrico del sale sodico dell'acido solfanilico viene fatta cadere la soluzione del nitrito in esame fino a tanto che non si colori più in bleu la carta amidoiodurata. Questo metodo secondo Lunge (1) può fornire buoni risultati solo quando il sale sodico dell'acido solfanilico sia puro e perfettamente essiccato sopra acido solforico. Il metodo esige anche grande pratica in chi opera e poi è parecchio costoso, perchè durante la purificazione del sale molto di esso va perduto.

Le difficoltà che presenta un'esatta titolazione di un nitrito con permanganato, l'impiego di soluzioni molto diluite, perchè questo metodo abbia a dare buoni risultati, l'inconveniente presentato dal metodo gasometrico del Lunge, quando si debbano analizzare soluzioni molto diluite, la pratica richiesta ogni qualvolta si voglia fare una determinazione di un nitrito col metodo della diazotazione, ci ha indotti a cercare un metodo che meglio rispondesse allo scopo.

È noto che se ad una miscela di ferrocianuro potassico e di un nitrito alcalino si aggiunge dell'acido acetico avviene una viva reazione con conseguente formazione di NO.

La reazione è quantitativa, come le cifre che riportiamo nella tabella I dimostrano, e precisamente avviene secondo l'equazione:

$$2Fe\,Cy_6\,K_4 + 2KNO_2 + 4C_2O_2H_4 = 2K_3\,Cy_6\,Fe +$$
$$+ 4KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Per la determinazione dell'acido nitroso con questa reazione abbiamo adoperato il nitrometro del Lunge, usando tutte le pre-

---

(1) *Chem. Zeit.*, 1904, 501.

cauzioni che lo stesso Lunge prescrive per l'uso dell'apparecchio. Per evitare però la correzione della tensione di vapore dovuta all'acido acetico aggiunto in eccesso si può ricorrere convenientemente all'impiego degli acidi: tartarico, ossalico, citrico. I primi due però sono poco indicati, perchè, formandosi nella reazione dei sali acidi di potassio poco solubili, questi impediscono un'esatta lettura dei volumi.

Nelle prove da noi eseguite abbiamo quindi impiegato una soluzione satura a freddo di acido citrico ed una soluzione pure satura di ferrocianuro di potassio.

Per la lettura esatta del volume gasoso la correzione da portarsi per la colonna liquida ci risultò di 1 mm. di Hg per 12 mm. circa di colonna liquida. Nei calcoli poi non abbiamo tenuto conto della correzione dovuta alla tensione di vapore, poichè abbiamo potuto notare che nelle nostre condizioni questa era trascurabile.

In seguito ai buoni risultati ottenuti nella determinazione dell'acido nitroso abbiamo voluto vedere, se questa reazione era applicabile alla separazione dell'acido nitroso dall'acido nitrico. A questo scopo abbiamo fatto diverse prove sostituendo al nitrito una soluzione concentrata di nitrato e ciò per vedere quale fosse il comportamento del nitrato; ma in queste prove non abbiamo mai avuto sviluppo alcuno di NO. Certi che il nitrato alcalino da solo non prendeva parte alla reazione, abbiamo istituito una serie di esperienze con miscele di nitrito e nitrato. I risultati di queste esperienze sono raccolti nella tabella 2ª. Essi mostrano come sia possibile la determinazione quantitativa dell'acido nitroso in presenza di acido nitrico.

Il metodo che proponiamo presenta i seguenti vantaggi:

1° Lettura chiara dei volumi perchè la linea di separazione fra il mercurio ed il liquido soprastante è ben netta;

2° Risparmio di mercurio, perchè, a differenza del metodo Lunge, il mercurio non prende parte alla reazione;

3° Possibile determinazione di soluzioni sia diluite che concentrate;

4° Nessun impiego di acidi energici.

Speriamo di poter presto riferire i risultati di esperienze in corso circa l'analisi delle miscele nitranti già state impiegate nella preparazione della seta artificiale.

TABELLA I.

Soluzione ‰ NO_2Na	Determinazione con $KMnO_4$		$K_4FeCy_6 + C_6H_8O_7$	
60,30	58,97	59,05	59,03	59,05
54,27	52,62	52,60	52,63	52,65
48,24	47,10	47,18	47,16	47,20
30,15	29,48	29,55	29,52	29,57
15,09	14,79	14,74	14,80	14,78
6,03	5,80	5,85	5,83	5,90

TABELLA II.

Miscele di nitrito sodico (gr. 60,30 ‰) e di nitrato sodico (gr. 75 ‰).

Rapporto fra NO_2Na NO_3Na	Titolazione con $KMnO_4$		Determinazione con $K_4FeCy_6 + C_6H_8O_7$	
9 : 1	52,60	52,64	52,63	52,66
8 : 2	47,12	47,14	47,14	47,19
5 : 5	29,47	29,53	29,52	29,58
2,5 : 7,5	14,78	14,73	14,79	14,81
1 : 9	5,80	5,83	5,86	5,90

Dal Laboratorio di Chimica Tecnologica del R. I. T. S.
Milano, marzo 1907.

SUI PROGRESSI NELLA CONCERIA E NELLA FABBRICAZIONE DEGLI ESTRATTI PER CONCIA.

Riassunto della Conferenza del dott. Roberto Lepetit
tenuta nella seduta del 23 marzo.

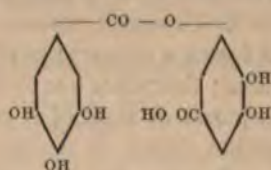
Le reazioni che accompagnano la concia delle pelli sono assai più complicate di quello che potrebbe far supporre la semplicità apparente dei processi impiegati. Queste reazioni si effettuano, infatti, fra sostanze chimicamente assai complesse ed ancora mal definite, come la maggior parte delle sostanze che derivano da processi biologici: da una parte la pelle, che varia non solo da animale ad animale, ma anche da razza a razza, è in relazione colle provenienze, col clima, con l'età, con lo stato di salute o di malattia dell'animale stesso, e si comporta diversamente secondo che è fresca o conservata ed, in tal caso, secondo il modo di conservazione; dall'altra parte le sostanze concianti, che sono miscugli complessi di tannini o polifenoli, di acidi organici, materie zuccherine, idrati di carbonio e sostanze coloranti. Aggiungasi che, secondo certi sistemi, si rende necessario l'intervento delle fermentazioni, che rendono ancor più complesso il processo di concia. La natura stessa dei fenomeni che producono la trasformazione della pelle in cuoio non è ancora bene precisata. Secondo la teoria chimica, è la combinazione del tannino con le materie albuminoidi della pelle quella che produce l'effetto conciante, mentre, secondo la teoria fisica, questo non sarebbe che il risultato di un complesso di fenomeni osmotici. Comunque, dal fatto che dopo la concia non si ha più una sostanza di natura cornea, dura, translucida e putrefascibile, si deve ammettere che nella pelle ancor umida abbia luogo un isolamento delle fibrille le quali, essiccando, non rimangono più incollate fra di loro. Questo può essere considerato teoricamente il fenomeno sostanziale della concia, e perciò il cuoio migliore dovrebbe essere quello nel quale le fibrille sono maggiormente isolate, come avviene nel cuoio scamosciato, nella pelle di daino, e nel cuoio corona, che hanno subìto la sola concia all'olio ed offrono grandissima resistenza alla trazione; tuttavia, per i cuoi da suola e da tomaia, non basta raggiungere la separazione delle

fibrille, ma occorre nello stesso tempo provocarne il rigonfiamento e riempire gli interstizi che risultano tra fibra e fibra.

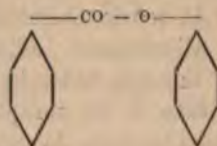
Quest'ultimo ufficio è compiuto da sostanze di natura colloide, che si trovano, negli estratti tannici, parte in soluzione, parte in sospensione, e che sono specificate col nome collettivo di flobafeni. Esse sono considerate, da alcuni autori, come anidridi interne dei corrispondenti tannini solubili, mentre, secondo il dott. Lepetit, sarebbero anche in parte prodotti di condensazione della formaldeide, la più semplice sostanza continuamente elaborata dai vegetali, con polifenoli, ed acidi fenolcarbonici preesistenti nei vegetali stessi. Questa interpretazione trova appoggio in una osservazione recente del Nierenstein, secondo la quale, per azione della formalina sui polifenoli, si ottengono prodotti aventi proprietà concianti. Secondo quest'autore, la proprietà dei tannini di precipitare la gelatina sarebbe da attribuirsi ad un radicale CO — O, da lui chiamato tannoforo, per analogia coi cosidetti cromofori delle materie coloranti; per cui l'acido tannico estratto dalle noci di galla avrebbe questa costituzione:

CO — O

OH OH HO OC OH OH

OH

sarebbe, cioè, un acido pentaossitannonomonocarbonico, indicandosi col nome di tannono l'aggruppamento tipico dei tannini:

CO — O

* * *

Passando ora a considerare i recenti progressi nella concia delle pelli, sorvoliamo sui processi di concia ai grassi, all'allume ed alla marocchina, che anche oggidì si praticano, ma non sono tuttavia che di importanza limitatissima, per soffermarci invece sui processi tipici di vera e propria concia: il processo antico delle fosse, quello rapido con gli estratti ed il processo al cromo.

Noi abbiamo accennato recentemente in altra rivista [1] occupandoci dello stesso argomento, che è merito esclusivo del signor Durio di Torino l'aver ideato i moderni processi di concia celere, che in 24 ore od in 36 ore permettono di ottenere gli stessi risultati che con l'antico processo delle fosse si avevano solo in dieci o dodici mesi. Questi due processi si svolgono in condizioni affatto diverse. Mentre nella concia lenta, detta anche concia acida per i processi di fermentazione acida che vi si compiono, le pelli rimangono per lungo tempo a contatto con una piccola quantità di materie concianti, nella concia rapida, o dolce, che si effettua in botti girevoli, il tannino si trova costantemente in grande eccesso ed agisce a temperatura relativamente elevata. La presenza di quantità sempre eccedente di materia conciante, la temperatura ed il movimento, sono i principali fattori del rapido effetto dei processi di concia oggidì comunemente eseguiti.

Prendiamo a considerare brevemente i fenomeni che si verificano nei due sistemi di concia accennati. Nella concia lenta, come è noto, la pelle veniva posta in fosse a strati alternati con corteccia macinata. Le fosse venivano poi riempite con acqua o coi liquidi che si estraevano da altre fosse dalle quali era stato levato il cuoio.

Questi liquidi acidi contenevano poco tannino, non superando mai la densità di 2° o 3° Bé e compievano il doppio ufficio di eliminare la calce contenuta naturalmente nella pelle e di gonfiare quest'ultima. Man mano che il tannino veniva assorbito, una quantità corrispondente entrava in soluzione. Dopo un certo periodo di tempo, il bagno, il cui tenore in tannino restava pressochè inalterato, era assai ricco di materie estrattive non concianti, e si iniziava un processo di fermentazione acida per cui le pelli si gonfiavano maggiormente, ed aumentava la loro proprietà di assorbimento del tannino. Dopo due o tre mesi le pelli venivano tolte da queste fosse e portate in altre fosse, con corteccia fresca mescolata con vallonea in polvere, e vi erano lasciate dieci o dodici mesi. In questo periodo esse continuavano ad assorbire tannino depositandosi, per effetto della fermentazione, l'acido ellagico, allo stato di polvere finissima nello interno del cuoio, che così risultava molto duro e compatto. Il prodotto ottenuto con questo processo era piuttosto oscuro e fragile, però assai resistente alla penetrazione dell'acqua ed assai compatto.

---

[1] Vedi *L'Industria*, 17 febbraio 1907.

Al contrario, nel processo di concia rapida è assolutamente necessaria la completa eliminazione della calce, ciò che si realizza mediante l'impiego dell'acido formico in leggerissimo eccesso, il quale in pari tempo provoca un rigonfiamento della pelle e la rende atta ad assorbire le materie concianti.

La concentrazione dell'estratto non deve mai discendere al di sotto di 8° o 9° Bé, se si vuole avere una buona concia in 24 ore, ed esso deve trovarsi ognora in eccesso.

I flobafeni che a 32°-37° C. rimangono in sospensione nelle soluzioni a 8°-10° Bé, ed in parte precipitano solo quando queste si diluiscono a 2°-3° Bé e si raffreddano, vengono in gran parte assorbiti dalla pelle, di modo che una soluzione conciante torbida diventa limpida dopo la concia, senza che sulla superficie della pelle si possa osservare alcun precipitato od alcun deposito.

Contrariamente ai preconcetti assai diffusi sulla bontà del cuoio risultante dal processo di concia rapida, è ormai assodato che questo fornisce un cuoio più resistente, che, pure presentando un taglio più oscuro, è più uniforme e più compatto. L'uso delle botti girevoli va sempre più diffondendosi ed è destinato certamente a soppiantare anche altri complicati processi di concia, che, specialmente in Inghilterra, sono ancora in uso e richiedono un tempo poco inferiore a due mesi.

***

La concia al cromo rappresenta la novità più importante che in questi ultimi anni sia stata introdotta nel campo della conceria. Si distinguono, come è noto, due sistemi di concia al cromo; ambedue hanno per iscopo di fissare sulle fibrille della pelle l'ossido di cromo od un sale di cromo molto basico. Quello ad un sol bagno consiste sostanzialmente nell'immergere la pelle in una soluzione formata di allume di cromo, oppure di cloruro o solfato, reso basico mediante aggiunta di quantità variabile di carbonato sodico e permette di conciare completamente in 36 ore anche le pelli più resistenti; quello a due bagni si effettua immergendo dapprima le pelli in una soluzione di acido cromico e passandole poi in un bagno capace di ridurre l'acido cromico in ossido di cromo idrato, per esempio, di ipsolfito di sodio.

Queste non sono che le operazioni fondamentali della concia al cromo, ma anche quelle accessorie, come la preparazione della pelle in calce, l'ingrassatura dopo la concia, l'asciugamento e la rifinitura sono di notevole importanza e da esse dipende

in gran parte il buon risultato della concia. Il metodo ad un sol bagno è ora il più diffuso, mentre quello a due bagni è riservato unicamente alle pelli di capra e capretto, che per esso acquistano la massima morbidezza e pastosità. I primi preparati per la concia al cromo ad un sol bagno, noti sotto il nome di liquori di cromo, provenivano dall'America dove questo genere di concia ebbe, prima che da noi, un grande sviluppo; ora però trovansi in commercio diversi prodotti di fabbricazione europea, come *chromalin*, *chromin*, *coriin* e la ben nota *cromobase*, un solfato basico a 63° Bé che la casa Lepetit, Dollfuss e Gansser produce ed esporta in grande quantità.

Abbiamo altra volta osservato, come, pure occupando l'Italia un posto preminente nell'industria della conceria e nella fabbricazione degli estratti per concia, parecchie invenzioni italiane non abbiano da noi incontrato, come generalmente troppo spesso accade, quel favore che venne loro accordato dai paesi d'oltr'alpe e d'oltre mare. Solo ora, ad es., comincia ad entrare regolarmente nel consumo italiano la cromobase che si esporta da parecchi anni.

Anche il processo di concia al cromo e simultanea tintura (¹), brevettato dalla sopra accennata ditta, il quale permette di ottenere una concia perfetta della pelle di vitello in sei od otto ore, non ha avuto da noi grande accoglienza, ed è principalmente in Inghilterra ed in America che si è estesa la sua applicazione.

La rapida fortuna della concia al cromo è dovuta a ciò che produce un cuoio apprezzato per resistenza alla trazione, per leggerezza, pastosità, durata e poca sensibilità all'umidità; e perchè la concia si effettua in poco tempo con lieve spesa.

Altri sistemi moderni di concia vanno acquistando importanza ognora crescente: ricorderemo la concia al tannocromo in un sol bagno, ossia concia mista vegeto-minerale, e la concia con la formaldeide. Quest'ultima, ideata dal Trillat ed industrialmente applicata dal Payne, si impiega specialmente per le pelli da guanto e fornisce un cuoio molto resistente alla trazione ed al lavaggio, leggero e flessibile, superiore assai al cuoio all'allume, da cui apparentemente poco differisce.

La ditta Lepetit produce un preparato a base di formalina e materie grasse, particolarmente studiato dal dott. Gansser.

(¹) Vedi *L'Industria* 1907, pag. 125.

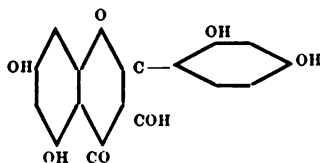
***

La fabbricazione degli estratti per concia comprende lo sminuzzamento delle materie prime, la loro estrazione in batterie di diffusione, la chiarificazione o decolorazione dell'estratto, la sua filtrazione e concentrazione nel vuoto. Dopo il noto brevetto preso dal Gondolo nel 1879 per un processo di chiarificazione degli estratti concianti mediante il sangue, numerosi sistemi di chiarificazione furono proposti e brevettati, ma rimasero per la maggior parte senza alcuna importanza. L'estratto di castano chiarificato e decolorato, che per molti anni si vendette sotto il nome di estratto di quercia, viene oggi preferito all'estratto di quercia della Slavonia. Non tutti gli estratti per concia vengono sottoposti ad uno speciale trattamento per decolorarli; quelli del legno di quebraco, ad esempio, che rappresenta la materia prima oggi più importante per la concia, non vengono decolorati. Il progresso più notevole che siasi realizzato nella fabbricazione degli estratti per concia è rappresentato dal processo brevettato dalla ditta Lepetit, Dollfus & Gansser, nel 1896, che ha per oggetto la trasformazione di estratti per tinta e concia in nuovi derivati mediante l'azione dei bisolfiti, solfiti ed idrosolfiti alcalini. Questo processo è ora applicato ad Amburgo dalla " Farb. und Gerbstoffwerke H. Renner & C. ", all'Hâvre dalla " Société française des extraits tannants et colorants ", in Austria dalla Società " Oesinger, Lepetit, Dollfus & Gansser ". Mescolando un estratto di quebraco, reso solubile mediante il trattamento con bisolfito, con un estratto di quebraco greggio, si ottengono tutte le gradazioni di solubilità richieste dalle diverse applicazioni. Esso esercita pure un'azione benefica sugli altri estratti di castano, di quercia, ecc., quando viene ad essi mescolato. Il trattamento al bisolfito dell'estratto resinoso di quebraco, oltre a trasformare in derivati solfonici solubili le sostanze concianti, provoca la scissione del glucoside contenuto in piccolissima proporzione in questo estratto, e fa assumere al prodotto la proprietà di tingere la pelle in giallo su mordente d'allumina.

Un recente brevetto del dott. Lorenzo Dufour di Genova ha per iscopo la decolorazione di estratti di quebraco e di mangrova mediante un trattamento con bisolfito, ipofosfito ed eventualmente con formaldeide. L'analogia di questo brevetto con quella della ditta Lepetit è dimostrata dal fatto che il trattamento descritto decolora ed aumenta in pari tempo la solubilità del-

l'estratto. La riduzione del bisolfito, che il Dufour ottiene mediante gli ipofosfiti, è contemplata nel brevetto Lepetit, in cui si cita l'idrosolfito di soda per provocare la decolorazione e la solubilizzazione dell'estratto di quebraco.

Abbiamo altra volta accennato che, trattando con bisolfito di sodio a 105° C. l'estratto di scorza di pino marittimo, il dottor Lepetit ottenne un prodotto che non possedeva più le proprietà concianti, e che dall'acqua bollente lasciava deporre una polvere giallastra, cristallizzabile dall'alcool, che presentava reazioni e proprietà tintorie analoghe a quelle della fisetina. Inoltre, il derivato metilico, ottenuto mediante trattamento della sostanza gialla con dimetilsolfato, ed i derivati benzolico ed acetilico presentavano punti di fusione assai prossimi a quelli dei corrispondenti derivati dalla fisetina. Dalla stessa sostanza il dott. Lepetit ha ottenuto un derivato pentacetilico identico al pentacetil derivato della quercitina; la costituzione della quale, determinata dal Kossanecki, è la seguente:

O
OH
OH C— OH
COH
OH CO

è, cioè, un tetraossiflavonolo.

Lo stesso Kostanecki esaminando il giallo, il metilderivato ed il pentacetilderivato ricavati dal Lepetit di confronto con prodotti puri da lui ottenuti, ebbe a riconoscerli identici.

La sostanza gialla dell'estratto di pino non è dunque altro che la quercitina.

Questa importante constatazione del dott. Lepetit dimostra che anche dalla chimica applicata possono talora derivare studi e scoperte di carattere puramente scientifico.

SULLA RADIOATTIVITÀ DELLE SORGENTI MINERALI DELLE NUOVE TERME DI MONTECATINI (Lucca).

Nota del Dott. **Guido Ercolini**
letta nella seduta del 6 aprile 1907.

Rivoltosi in questi ultimi tempi, dopo la scoperta dei Curie, uno studio intenso sulla radioattività dei materiali terrestri, ho creduto conveniente fare ricerche di tal genere sopra alcune acque. Le sorgenti studiate furono quelle delle Nuove Terme di Montecatini.

All'on. dott. Pietro Baragiola vadano i miei ringraziamenti per avermi concesso il materiale di studio; così pure vadano al prof. Giulio Bernardini, direttore di quelle Terme, per avere messo a mia disposizione il locale e tutto ciò che mi poteva essere utile.

***

La piccola valle del Salsero, in Valdinievole, posta fra le ultime diramazioni dei contrafforti meridionali della grande catena appenninica, è ormai da tempo celebre per le virtù delle sue acque salutari.

La detta vallecola è circondata in parte da monti, formati principalmente di arenarie, macigno e scisti galestrici, roccie tutte eoceniche e secondarie; la parte bassa, risultante da umili collinette, è composta di strati irregolari di ghiaie e argille più o meno sabbiose: qua e là si trovano poi dei depositi di travertino.

È in questo terreno dove, in uno spazio piuttosto ristretto, pullulano numerose le sorgenti in discorso. I principî che mineralizzano queste acque consistono essenzialmente in sali alcalini e alcalini terrosi ($NaCl$, KCl, $MgCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $NaHCO_3$, Li_2CO_3, ecc. e piccole quantità di ioduri e bromuri), inoltre esse tengono disciolti, specialmente al momento della loro comparsa, varî gas (CO_2, N, O).

La proporzione dei detti sali è molto variabile da una sorgente all'altra; variabile pure è la temperatura, così, che mentre per alcune è di 27°-26°, per altre è di 20° centigradi; si hanno poi termini intermedi.

Tale cenno vale per far conoscere il terreno dove scaturiscono queste acque, e la loro composizione. Eccomi ora al lavoro sperimentale, che fu fatto in parte sul posto e in parte in questo laboratorio. Tutte le prove vennero eseguite sempre sopra due litri di acqua presi direttamente alla sorgente. Questi campioni venivano dapprima portati alla temperatura ordinaria per mezzo di un rapido raffreddamento, subito dopo facevo il saggio di radioattività.

Per precisare le condizioni nelle quali furono ottenute le mie misure, credo conveniente notare la disposizione sperimentale tenuta. L'apparecchio costruito, molto simile a quello di Engler e Sieveking, era formato da un cilindro di zinco (alto cm. 25,5 e raggio cm. 10,4) che superiormente terminava in un collo di cm. 17,5 di altezza e cm. 3,5 di raggio. Sopra la base superiore del recipiente descritto, al lato del collo già nominato, ponevo un elettroscopio di Exner a foglie di alluminio; quest'ultime venivano poi messe in comunicazione, per mezzo di una rigida asticella di ferro, col dispersore che andava a pescare nel centro del cilindrone. L'asticella di ferro attraversava il coperchio di quest'ultimo, passando per un piccolo foro in esso praticato, in modo che foglioline e dispersore formavano un tutto isolato. Operavo poi così: due litri dell'acqua in esame venivano versati con precauzione (evitando ogni perdita di gas) nel vaso cilindrico, e, chiuso ermeticamente quest'ultimo, lo agitavo per circa mezzo minuto. Quando tutta l'acqua era gocciolata dalla parte superiore dell'apparecchio, fissavo il corpo dispersore all'elettroscopio, lo immergevo nell'interno dell'apparecchio stesso, e dopo, per mezzo di una bacchettina di ebanite, caricavo negativamente il sistema. Dalla caduta di potenziale prodotta nel corso dei primi minuti veniva calcolata l'attività dell'acqua.

In tutte le determinazioni non spinsi mai la carica al disotto di 120 Volta, mantenendomi così sempre ad un potenziale sufficientemente elevato per non scendere al disotto della corrente di saturazione.

Infine, per ogni misura, eseguii avanti una *prova in bianco* con due litri di acqua distillata, tenendo conto poi nei calcoli della dispersione ottenuta in queste condizioni.

In più determinazioni di controllo i risultati sono stati assai concordanti. Una sensibile differenza si nota prendendo il campione a diverse profondità di uno stesso “ cratere „.

Nella seguente tabella riporto i numeri trovati:

DUE LITRI DI ACQUA	Dispersione all'ora in Volta
Sorgente Giulia	563,5
" Media	425,4
" Tamerici (Angelo)	82,0
" Tamerici (sali)	87,3
" Fortuna	112,5
" Torretta	72,7
" Rinfrescante	86,2
" Salute	226,5
" Villino	91,3
" Regina Margherita	104,4
" Imperiale	89,5
Gr. 0,1 del campione di Pechblenda dell'Istituto di Chimica	720,0

Questi numeri, che rappresentano la media di più misurazioni fatte su campioni tolti dal fondo di ciascun " cratere ", mostrano come le acque delle sorgenti considerate siano tutte radioattive. Questa attività è ben notevole nelle sorgenti Giulia, Media e Salute, e specialmente per la prima, la quale, va considerato, sgorga ad una temperatura superiore a tutte le altre.

In fondo alla tabella è posto il valore ricavato con lo stesso apparecchio per un decigrammo di un campione di Pechblenda esistente nel nostro laboratorio, e ciò feci per fare confronti fra la grandezza della radioattività delle acque studiate e quella già nota del detto minerale. La Pechblenda fu finamente polverizzata e distribuita sul fondo del cilindrone in modo che occupasse la maggiore superficie possibile.

Esaminai anche la radioattività indotta nel dispersore dell'elettroscopio tenuto per più ore nelle diverse acque, e questa si mostrò evidente per tutte, ma in special modo per le tre sorgenti dette.

Saggi fatti su campioni di acqua, dopo parecchi giorni che

erano stati raccolti, mostrarono come la loro attività vada dissipandosi molto lentamente col tempo.

Debbo notare, infine, che ponendo l'elettroscopio col suo dispersore nell'aria libera in vicinanza delle sorgenti, mi dava una caduta di potenziale maggiore di quella ordinaria, ho anche osservato che man mano mi andavo allontanando coll'apparecchio da queste sorgenti, sempre diminuiva la dispersione tanto da arrivare a quella abituale di poche Volta all'ora. Perciò, data anche la buona tenuta dell'elettroscopio, credo di non errare attribuendo quella dispersione all'emanazione radioattiva esistente nell'aria atmosferica in vicinanza delle sorgenti studiate.

*
* *

Veduta l'accentuata attività specialmente nelle acque Giulia, Media e Salute, ho tentato su queste alcune prove per indagarne la natura e stabilire così a qual corpo possa essa attribuirsi. Per questo studio era nella mia intenzione di raccogliere i gas da grandi masse di acqua e concentrare poi in questi l'emanazione per mezzo di varie separazioni, ma a ciò ho dovuto per il momento rinunziare, non potendo disporre di un materiale abbastanza costoso. Ho esaminato allora alcune proprietà fisiche del miscuglio di gas che ottenevo facendo circolare una determinata quantità di aria attraverso le acque minerali.

Per più facile intelligenza riporto la figura schematica della disposizione tenuta nelle esperienze (fig. 1).

Due bottiglie A e B aventi varie tubulature, della capacità ciascuna di poco più di due litri, possono essere messe in comunicazione fra loro, sia per mezzo del rubinetto a, sia anche (girando giustamente l'altro rubinetto a due vie b) per mezzo del tubo di gomma D. Il tubo porta inserita sulla sua metà una *peretta* pure di gomma. Inoltre la bottiglia B può comunicare anche con la campana cilindrica C, che ha una capacità di 1700 cm^3. Essa porta due rubinetti, uno di entrata e uno di uscita, e nella parte superiore un coperchio a perfetta tenuta; nell'interno vi è poi il dispersore in comunicazione col solito elettroscopio di Exner.

Ho creduto bene di porre quest'ultimo fuori della campana per evitare gli inconvenienti causati dall'influenza dell'emanazione sull'elettroscopio stesso.

Nelle varie prove eseguite, versai cautamente due litri dell'acqua campione nella bottiglia A; quindi feci circolare l'aria

contenuta in B attraverso la detta acqua per circa venti minuti comprimendo, a tal uopo, la peretta munita di valvola, per dare alla corrente gasosa una direzione costante. Il miscuglio di gas così ottenuto poteva, in determinati volumi, esser mandato nella campana dell'elettroscopio, quando facevo pressione per mezzo

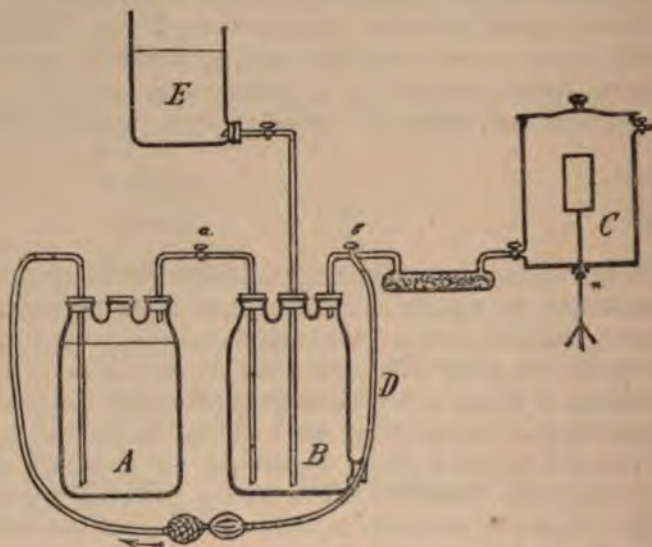



Fig. 1.

del serbatoio di acqua (E) e giravo convenientemente il rubinetto a due vie (b). Intanto i gas venivano asciugati passando attraverso un tubo con del cloruro di calcio. Ora, tutte le volte che volevo fare la misura della dispersione, non rimaneva altro che abbassare di pochi millimetri il tappo n e caricare l'elettroscopio nello spazio rimasto libero fra questo e la campana.

La prima prova che io feci fu quella di riconoscere nelle acque Giulia, Media e Salute se la loro attività era dovuta a Torio od Attinio. Ottenuto perciò il miscuglio di gas nel modo detto, ne spinsi subito una certa quantità nella campana misurando immediatamente la dispersione; la medesima prova fu ripetuta su un egual volume del miscuglio stesso dopo che aveva soggiornato per circa mezz'ora nel gasometro. Siccome nelle due misure eseguite successivamente sulle tre acque, l'attività rimaneva per ciascuna costante, questa certamente non poteva esser

dovuta a Torio o Attinio perchè, come sappiamo, l'emanazione dei detti corpi non dura che dieci minuti.

Ho voluto poi esaminare come varii l'attività di questi gas dai primi momenti che si trovano nel recipiente nel quale sono

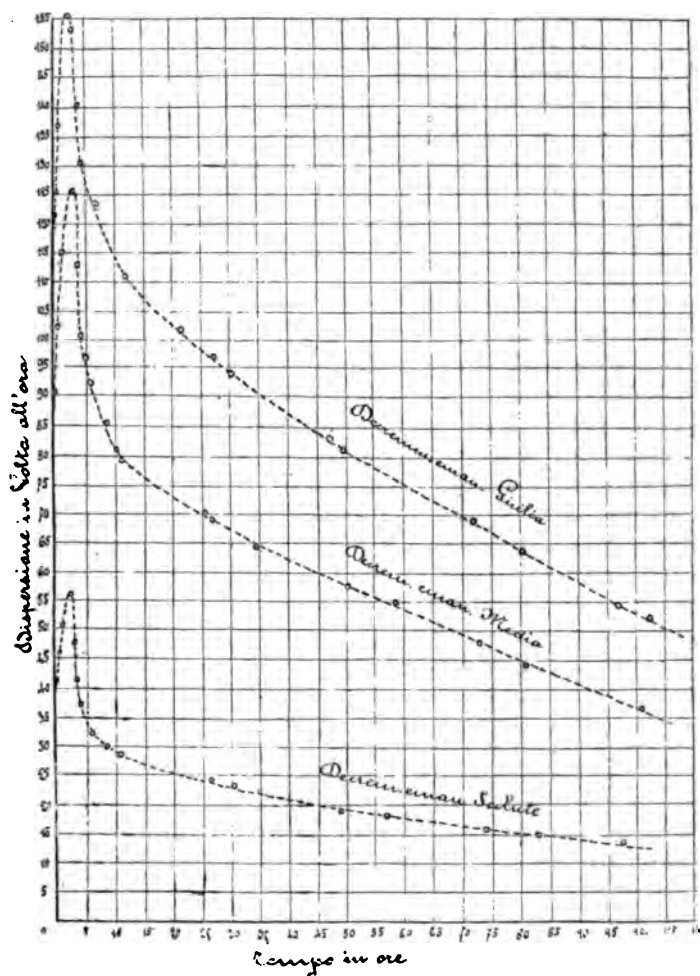



Fig. 2.

stati raccolti, fino a qualche tempo dopo che vi hanno soggiornato. Perciò mandai nella campana dell'elettroscopio un litro del miscuglio gasoso, ottenuto sempre nella medesima maniera, e subito dopo ne misurai la dispersione: altre misure furono

fatte successivamente, di tanto in tanto, sul medesimo gas che rimase per alcuni giorni nella campana stessa.

Avevo cura, dopo ogni determinazione, di chiudere il foro inferiore del cilindro, col tappo, attraverso il quale passava l'asticella. Si capisce che anche in questo caso i valori sono corretti dalla dispersione ordinaria dell'aria nella campana.

Nella tabella a pagina seguente riporto i dati osservati sul miscuglio di gas delle tre acque.

In funzione del tempo e della velocità di dispersione ho costruito le curve rappresentate nella figura a maggiore schiarimento della variazione dell'attività (fig. 2).

Osserviamo facilmente, in tutte e tre le curve, che appena il gas è introdotto nella campana la dispersione sale rapidamente tanto che in due ore e mezzo aumenta dal 30 al 35 °/₀ circa, poi per un periodo di tempo pressochè eguale, discende rapidamente; passato questo comincia un altro periodo in cui la diminuzione è meno rapida, e infine, dopo circa dieci o dodici ore, si arriva al lento decremento che si potrebbe considerare come la graduale dissipazione dell'emanazione stessa.

Il rapido aumento iniziale, ben manifesto in tutte le curve, è quello che si suole attribuire principalmente all'attività indotta dell'apparecchio e ad altre influenze. Ora, se si stabilisce la velocità di decremento quando la curva prende l'andamento normale, si trova che per la Giulia l'attività si riduce a $^1/_2$ dopo 3 giorni e 13 ore circa, per la Media dopo 3 giorni e 10 ore circa, per la Salute dopo 3 giorni e 14 ore.

L'andamento molto simile delle curve fra loro, fa subito arguire che l'emanazione sia dovuta per tutte e tre le acque ad una medesima causa.

Per meglio però stabilire la legge del decremento dell'emanazione ho raccolto in un gasometro i gas e poi ne ho determinata la dispersione di quattro in quattro giorni introducendone nella campana sempre un egual volume (due litri). Ecco i numeri osservati:

		GIULIA	MEDIA	SALUTE
		Dispersione in Volta per ora		
1ª Determinazione		245,5	182,4	102,0
2ª „	(dopo 4 giorni)	122,6	90,8	51,4
3ª „	(dopo 8 giorni)	60,9	45,3	25,6

A complemento di ciò ho studiato anche la variazione col tempo della radioattività indotta. Dapprima spinto il miscuglio

ACQUA GIULIA (un giorno e ½ dopo raccolta)		ACQUA MEDIA (un giorno e ½ dopo raccolta)		ACQUA SALUTE (circa 4 giorni dopo raccolta)	
Tempo	Dispersione in Volta per ora	Tempo	Dispersione in Volta per ora	Tempo	Dispersione in Volta per ora
0^h	—	0^h	—	0^h	—
$0^h,3'$	122	$0^h,3'$	90,5	$0^h.3'$	42,2
$0^h,50'$	125.5	$1^h,10'$	102,5	$0^h,70'$	46
$1^h.35'$	137,3	2^h	115	$1^h,50'$	50,5
$2^h,30'$	155,7	$2^h,55'$	125,2	$2^h,30'$	56,1
$2^h.50'$	153	$3^h,45'$	112,7	3^h	47,4
$3^h,45'$	140,1	$4^h,30'$	100,3	$3^h,30'$	42
$4^h,32'$	130.2	5^h	97,1	4^h	37,2
$7^h,20'$	123,6	$6^h,10'$	92,5	$6^h,10'$	32,5
$12^h,15'$	111,9	$8^h,5'$	85,1	$8^h,5'$	30
$22^h,0'$	102,2	$10^h,12'$	81	$11^h,1'$	28 4
$27^h,30'$	97,1	$11^h,30'$	79,5	$26^h.50'$	24 2
$30^h,10'$	94,2	$25^h,15'$	70,3	$30^h,15'$	23
$47^h,5'$	83,0	$27^h,12'$	69	$48^h,23'$	18,9
$49^h,30'$	81,20	$34^h,5'$	64,6	$57^h,2'$	17.9
$72^h,2'$	68,5	$50^h,2'$	57,5	$74^h,5'$	16.1
$80^h.15'$	63,8	$58^h,20'$	55	$82^h,55'$	15
$97^h,10'$	49,7	73^h	47,5	$97^h,30'$	14
$102^h,46'$	52,5	$80^h,55'$	44,3		
		$101^h,10'$	37		

di gas, ottenuto dalle acque raccolte allora, nella campana dell'elettroscopio, ve lo faceva rimanere per brevissimo tempo, poi lo scacciavo completamente. Ricomposto l'apparecchio, questo mostrò una debole attività di breve durata.

Dopo ripetei la medesima operazione, lasciando però soggiornare il gas nella campana per circa 30 minuti. In questo caso l'attività indotta diminuiva rapidamente, ma dopo la prima

mezz'ora era ancora notevole; passato questo periodo feci determinazioni ogni 28 minuti; ecco i dati:

		GIULIA	MEDIA	SALUTE
		Dispersione in Volta per ora		
1ª Determinazione		95,2	72,0	50,6
2ª „	(dopo 28 m.)	47,5	36,3	25,4
3ª „	(dopo 56 m.)	24,0	18,1	12,5

***

I risultati delle ricerche che formano argomento di questa nota hanno fatto conoscere come le acque in esame siano tutte radioattive e come questa attività sia forte specialmente per le sorgenti Giulia, Media e Salute.

L'esame fisico fatto sull'emanazione delle tre ultime sorgenti ha portato ai seguenti risultati:

1. Il miscuglio di gas tolto dalle acque e lasciato a sè per trenta primi mantiene il suo potere dispersivo.

2. Porzioni del gas raccolte entro un gasometro e prese alla distanza di quattro in quattro giorni hanno mostrato che la loro attività si riduce a $^1/_2$ dopo quattro giorni e a $^1/_4$ dopo otto.

3. Togliendo il miscuglio gasoso dalla campana, dove vi era rimasto per un brevissimo tempo, la velocità di dispersione decresce rapidamente e si riduce in pochi minuti ad un valore così piccolo da non essere più misurabile.

4. Dopo di aver lasciato i gas entro un gasometro per dieci minuti primi e quindi nella campana dell'elettroscopio per 30′ e dopo averlo completamente scacciato, si osserva che la sua presenza ha determinato una notevole radioattività indotta e che l'intensità di questa si riduce a $^1/_2$ dopo 28′ e a $^1/_4$ dopo 56′.

Da tutto ciò si può concludere che l'emanazione di queste tre acque è dovuta effettivamente al Radio.

Tale conclusione crederei si potesse estendere anche alle sorgenti Torretta, Tamerici, Fortuna, Villino, Rinfrescante, Regina Margherita e Imperiale, veduta la durata dell'attività della loro emanazione, che ho constatato con alcuni saggi.

La loro origine, che certamente è eguale alle altre, sembra avvalorare questo concetto.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.
Pisa, marzo 1907.

SULL'IMPIEGO DELL'IDROGENO FOSFORATO SOLIDO IN SOSTITUZIONE DEL FOSFORO BIANCO NELLA INDUSTRIA DEI FIAMMIFERI.

Nota del prof. **Attilio Purgotti**

letta nella seduta del 6 aprile 1907.

La lotta contro il fosforismo, contro questa malattia professionale così funesta per le sue conseguenze e così diffusa dato il numero grande di operai impiegati nell'industria dei fiammiferi era rimasta fino ad ora nel campo teorico e circoscritta agli sterili voti dei Congressi e delle Accademie scientifiche. Ora però nella Conferenza Internazionale di Berna, alla quale ha aderito anche l'Italia, si è finalmente decretata l'abolizione dell'impiego del fosforo bianco nella industria dei fiammiferi, ed a cominciare dal 1° gennaio 1911 la maggiór parte delle nazioni più progredite si sono impegnate a proibire non solo l'uso del fosforo bianco in tale industria, ma anche l'importazione dei fiammiferi fosforici.

L'argomento che forma quindi oggetto di questa mia breve comunicazione non è certo privo di pratico interesse.

Numerosi sono i succedanei del fosforo proposti fino ad ora, ma nessuno possiede tutti i necessari requisiti igienici ed industriali che secondo il parere concorde di scienziati ed industriali devono essere i seguenti:

1° Assoluta innocuità.

2° Facilità grande di accensione per sfregamento su tutte le superfici comprese le stoffe.

3° Combustione lenta e graduale.

4° Resistenza all'umidità.

I consumatori abituati per lunghi anni al fiammifero fosforico che dal lato della facilità e sicurezza di accensione rappresenta quanto si può immaginare di più perfetto, male si adattano all'impiego di sistemi che almeno non si avvicinino di molto al grado di accensibilità dei fosforici. Due infatti soltanto sono fino ad ora i sistemi che abbiano avuto un'estesa e pratica applicazione industriale.

469693

Il *sistema francese* dei signori Sevene e Cahene che si basa sull'impiego del sesquisolfuro di fosforo e che è stato adottato dal Governo Francese in tutte le sue fabbriche, ed il *sistema italiano* proposto da me in collaborazione con mio fratello, che si basa sull'impiego del fosforo amorfo trattato con solfato di rame ed associato ad alcuni derivati dell'acido rodancromo-ammonico e che è stato largamente diffuso in Italia ed all'estero, prima dalla Società Anonima Umbra ed ora dalla Società Anonima Fabbriche riunite di Fiammiferi di Milano.

Benchè dunque ambedue questi sistemi sieno stati largamente accettati dalla industria, pure nessuno dei due risolve completamente il problema.

Invero il sistema francese non può considerarsi del tutto innocuo, perchè il sesquisolfuro ha un certo grado di tossicità e perchè questa sostanza tende, per un lento processo chimico di scomposizione, a scindersi nuovamente in fosforo libero e solfo e perchè la preparazione del sesquisolfuro di fosforo è alquanto insalubre producendo gravi oftalmie ed eczemi (vedi *Technische Rundschau Wochenbeilage zum Berliner Tageblatt*, N. 52, Dezember 1906.

Il nostro sistema invece è ottimo dal lato, igienico ma ha il difetto industriale di dare fiammiferi che si accendono con molta difficoltà sulle stoffe, così che è poco adatto per i fiammiferi ordinari di legno, i cui consumatori hanno generalmente l'abitudine di accenderli sui pantaloni.

In questi ultimi tempi viene lodato uno speciale composto denominato solfo-fosfito dalla Fabbrica Electron che lo produce.

Mi sono direttamente procurato un campione di questo prodotto ed ho riscontrato che contiene una forte percentuale di sesquisolfuro di fosforo alla presenza del quale si deve in gran parte la sua buona qualità di accensione per sfregamento.

Anche questo nuovo composto quindi ha gli stessi pregi e difetti del sistema francese.

Tutti poi i sopra descritti sistemi hanno l'inconveniente di usare sostanze per la cui preparazione occorre partire dal fosforo bianco.

Scopo del mio studio invece è stato quello di trovare una sostanza per la cui preparazione non occorra partire dal fosforo libero, poichè la limitazione della produzione del fosforo ha una grande importanza igienica ed economica.

Questa sostanza io credo di aver trovata nell'idrogeno fosforato solido per la cui preparazione non occorre partire dal

fosforo ma sibbene dal fosfuro di calcio, che attualmente per gli studi del Moissan e di Renault [1] è dimostrato potersi ottenere a mezzo del forno elettrico, mescolando fosfato di calcio e carbone, adottando processo analogo a quello che si impiega per la fabbricazione del carburo di calcio.

Preparo poi l'idrogeno fosforato solido con i mezzi già conosciuti in apposito apparecchio che offre ogni più seria garanzia di sicurezza con acido cloroidrico concentrato.

Come è noto, l'idrogeno fosforato solido è un composto chimico ben definito rappresentato dalla formula $P^{12} H^{6}$, di color giallo che diventa rosso quando rimane esposto all'azione della luce. Non splende nell'oscurità, non emana esalazioni e s'infiamma a circa 160°. Riscaldato fuori del contatto dell'aria si decompone al di là di 175°. È insolubile nell'acqua e nell'alcool.

L'idrogeno fosforato solido si forma simultaneamente agli altri due idruri del fosforo quando si decompone fosfuro di calcio in atmosfera priva d'ossigeno (CO^{2}) per mezzo di acqua che vi gocciola sopra. Sciogliendo nel residuo di decomposizione l'idrato di calcio mediante acido cloridrico rimane il prodotto solido come polvere gialla fioccosa, priva di odore e sapore.

Il gas che si svolge nella preparazione fatto passare attraverso acido cloridrico concentrato, lascia precipitare nuove quantità di idrogeno fosforato solido, scindendosi l'idrogeno fosforato liquido contenutovi in quello solido e quello gasoso. L'idrogeno fosforato gasoso che passò inalterato, l'acido cloridrico, può servire per la preparazione di una terza porzione d'idrogeno fosforato solido facendolo gorgogliare in tricloruro di fosforo.

Tale sistema è stato ceduto alla Società Anonima Fabbriche Riunite di Fiammiferi di Milano, la quale ha domandato la privativa anche nei principali Stati Esteri, quindi fino a che non saranno esaurite tutte le pratiche relative a tali concessioni non posso entrare in dettagli che saranno oggetto di una prossima pubblicazione e mi limito a formulare soltanto le conclusioni a cui sono giunto e sono le seguenti:

1° L'idrogeno fosforato solido convenientemente mescolato con sostanze ossidanti, agglutinate ed inerti fornisce fiammiferi che si accendono con grande facilità su tutte le superfici comprese le stoffe.

2° Non ha potere tossico. Ho somministrato a parecchi cani dosi crescenti di idrogeno fosforato solido fino alla dose di gr. 4 al giorno senza notare in essi disturbi di sorta.

---

[1] Comp. R., tom. CXXVIII, pag. 787 e pag. 883.

3° Fornisce fiammiferi resistentissimi all'umidità e che si conservano senza alterarsi.

Possiedo fiammiferi preparati da oltre un anno che mantengono ancora lo stesso grado di accensibilità.

Ho creduto di fare tale comunicazione preventiva non già perchè gli studi eseguiti abbiano speciale valore scientifico, ma perchè nel momento attuale potranno essere di speciale interesse all'importantissima industria dei fiammiferi che nell'idrogeno fosforato solido troverà un ottimo surrogato del fosforo.

Portici, febbraio 1907.
R. Scuola Superiore di Agricoltura.

QUATTRO ANNI DI AGEVOLEZZE FISCALI A FAVORE DELL'ALCOOL DENATURATO PER LE INDUSTRIE IN ITALIA.

Relazione del dott. **Giovanni Morselli**
presentata nella seduta del 20 aprile 1907.

Chi prenda a considerare le condizioni attuali di taluni rami dell'industria chimica italiana e le confronti con quelle dell'industria chimica forestiera, è preso da un senso, direi quasi, di sconforto. Tale impressione provavo io recentemente esaminando le statistiche dell'alcool denaturato destinato alle industrie, consumato in Italia dal 1903 in poi, cioè da quando vigono le disposizioni legislative che ammettono all'esenzione della tassa di fabbricazione l'alcool destinato ad essere impiegato nelle industrie.

Nel 1905 in Italia si sono denaturati ettolitri 30.014 di alcool con denaturante generale, 1031 per la fabbricazione dell'etere; 38 per la preparazione del collodio; nel 1906 ettolitri 41.405 con denaturante generale, 1031 per la fabbricazione dell'etere e 56 per quella del collodion. Nel 1901 (non ho statistiche più recenti) in Francia s'impiegarono ettolitri 98.131 di alcool denaturato destinato ai prodotti chimici e 153.005 con denaturante generale per riscaldamento ed illuminazione. In Germania nel 1904-1905

si destinarono all'industria, con bonifico totale o parziale di tassa, ettolitri 1.398.486. Dalle statistiche particolareggiate tedesche, in confronto ai diversi Stati dell'Impero, si scorge che l'Italia ha destinato alle proprie industrie nel 1904 una quantità di alcool inferiore alla metà di quello a tale uso impiegato nel Granducato di Baden, che ha 1.700.000 abitanti, nemmeno la metà della popolazione della Lombardia.

L'eloquenza di tali cifre è così manifesta che ogni commento può apparire superfluo; si è tratti però, pur fatta ragione alle speciali condizioni agricole nelle quali si trova una larga estensione del territorio tedesco, ad indagare le ragioni di una tale enorme nostra inferiorità e queste per vero emergono evidenti da un esame anche sommario delle condizioni fiscali e commerciali dell'alcool in Italia in confronto agli altri Stati d'Europa.

La Germania ha infatti una legislazione ed una organizzazione commerciale ideali. La produzione dell'alcool colà è favorita in ogni modo: essa è un'impresa sotto la diretta protezione dello Stato, il cui primo scopo non è tanto quello della produzione dell'alcool in linea economica, quanto l'incoraggiamento all'agricoltura, nelle meno fertili provincie dell'Impero, specie verso le frontiere orientali ove le condizioni del suolo e del clima, così sfavorevoli a quasi tutte le colture, rappresentano un serio pericolo di spopolamento. La tassa per la fabbricazione dell'alcool è in Germania relativamente mite: questa varia, a seconda della classe alla quale appartiene la distilleria, da 80 a 90 lire per ettolitro; l'alcool esportato sotto qualsiasi forma ha il rimborso totale dei diritti, non solo, ma gode di un bonifico o premio di esportazione di L. 11,50 per ettolitro. Tutte le industrie in Germania godono poi dell'agevolezza dell'alcool denaturato, con una larghezza ed una liberalità che sono da noi completamente sconosciute e le industrie chimiche e quelle affini sono le prime a giovarsi di tale condizione di eccezionale favore.

La organizzazione industriale e commerciale tedesca per la produzione e la vendita dell'alcool, si può citare come modello inimitabile del genere. È noto come dal 1° aprile 1899 i 4000 ed oltre distillatori disseminati in tutto l'Impero tedesco si sono sindacati per vendere in comune la loro produzione d'alcool, facendo tutti i sacrifici necessari per spingere al massimo il consumo dell'alcool libero di tassa. Una sezione tecnica è aggregata a questa vasta cooperativa che fa capo ad un'unica organizzazione centrale di vendita chiamata " Central für Spiritus Werwerthung ", la quale è diventata l'anima dell'impresa, essendo suo precipuo scopo quello di studiare tutti i mezzi capaci di dare

incremento agl'impieghi dell'alcool. Pur curando di aumentare l'impiego dell'alcool nell'industria chimica, essa ha particolarmente rivolto i propri sforzi a diffondere le applicazioni dell'alcool nell'economia domestica per riscaldamento, illuminazione ed anche per forza motrice, mettendo l'alcool denaturato a disposizione del pubblico, creando e diffondendo a profusione un numero di apparecchi i più svariati e pratici per questi impieghi. Per dare un'idea dei mezzi potentissimi che sono posti a disposizione di tale propaganda industriale, basterà accennare come il Comitato Superiore della " Central für Spiritus Werwerthung „ ha accordato una somma di L. 625.000 per popolarizzare gli impieghi industriali e domestici dell'alcool esente da tassa.

La Francia e la Svizzera sono ben lungi dal possedere una organizzazione legislativa sugli alcools che possa paragonarsi a quella tedesca, nondimeno hanno già fatto e fanno continuamente notevoli passi sulla via del progresso in favore dell'applicazione dell'alcool destinato agli usi industriali e specie a quelli dell'industria chimica. Presso quelle nazioni, infatti, tutte le industrie chimiche usufruiscono dell'impiego dell'alcool esente da tassa, il che ha per immediata conseguenza che in esse è possibile con vantaggio la fabbricazione degli alcaloidi, delle aniline etilate, degli eteri etilici e di tutti gli altri prodotti chimici e farmaceutici a base etilica.

L'ottimismo al quale erano ispirate le relazioni parlamentari italiane sul disegno di legge presentato dal Ministro delle Finanze nel 1902 sull'alcool denaturato non ha trovato completa corrispondenza nella realtà: l'industria, l'agricoltura, l'economia nazionale hanno avuto, penso, non molto vantaggio dalla legislazione sull'alcool denaturato e le cifre statistiche di cui ho sopra dato notizia ne sono sufficiente documentazione. La ragione sta principalmente nel prezzo e nella latitudine d'impiego: il costo dell'alcool denaturato in Italia è ancora troppo alto perchè possa avere larga applicazione.

Come può difatti pretendersi che l'alcool denaturato come mezzo illuminante possa prendere il posto del petrolio, se costa, specie oggi dopo il cosidetto sgravio, quasi il 20 % di più? Si dirà che il Governo non voleva, non poteva rinunciare completamente, a favore dell'alcool, al reddito dei diritti fiscali sul petrolio, ma si sapeva dunque già di fare affermazioni esagerate dicendo del gran sollievo che poteva risentire l'agricoltura e la industria nazionale dalla legge sull'alcool denaturato sotto questo riguardo. Lo studio comparativo delle legislazioni straniere sull'alcool avrebbe dovuto dire ai nostri legislatori che solamente

da una legge inspirata a larghezza d'intendimenti si poteva veramente raggiungere lo scopo. Si è invece seguita una via di mezzo, si è accordata una legge eccessivamente restrittiva, tale cioè da intralciare quell'incremento nel consumo dell'alcool che poteva legittimamente attendersi. Alla nostra legislazione si poteva, oltre che una minore fiscalità pei gravami di tassa e di adulteranti, domandare una maggiore larghezza di applicazione e, oltre alle attuali concessioni sugli impieghi dell'alcool denaturato con denaturante generale, sarebbe stato opportuno, e lo sarebbe anche oggi più che mai, di ottenere l'alcool come mezzo solvente per estrazione, per l'alimentazione delle lampade a saldare, per la fabbricazione delle lacche e degl'inchiostri e per un gran numero di usi tecnici, quali il polimento delle *bijouteries*, la depurazione degli oli, ecc.

Ponendo poi in particolare rilievo la questione dell'alcool esente da tassa nei suoi rapporti coll'industria chimica, non v'ha chi non sappia quanto stretti ed importanti siano i legami fra questo prodotto, chiamato giustamente il solvente principe, e lo sviluppo di tante industrie chimiche ad esso strettamente connesse. Sino ad ora, in Italia, l'alcool denaturato per le industrie chimiche, com'è noto, non viene accordato in esenzione di tassa che per la fabbricazione dell'etere solforico, per la preparazione delle vernici, del fulminato di mercurio, del collodion, delle carte fotografiche e della seta artificiale. Molto breve, come si vede, è la cerchia e nonostante non libera, come altrove, ma vincolata da limitazioni, frustrata da denaturanti costosi e non sempre razionali, gravata da balzelli. L'alcool denaturato a 90° per uso delle industrie chimiche ha un costo medio oggi in Italia di L. 0,58 al kg., cioè quanto a dire il 100 per 100 di più che non in Germania. Di tal guisa accade che, nonostante un dazio doganale di L. 90 per quintale, l'etere ed il collodion, gli unici prodotti chimici di qualche risorsa che godono delle agevolezze fiscali, debbono sostenere un'aspra lotta quotidiana, non sempre vittoriosa, colla concorrenza tedesca.

L'industria chimica italiana, ben può affermarsi, non ha risentito che un vantaggio ben lieve dalla legislazione e l'agricoltura di riflesso e l'industria delle distillerie pur esse sono state frustrate in gran parte nelle loro speranze. Le ragioni di ciò parmi averle sufficientemente esposte: l'alto prezzo dell'alcool, eccessivamente gravato dalla tassa di denaturazione e dal costo dei denaturanti (L. 0,25 per litro) e la troppo ristretta e timida applicazione del concetto liberale della tassa.

Una riforma di tale legge s'impone, nel senso di renderla

più liberale sotto il riguardo fiscale e più estensiva sotto il riguardo delle applicazioni pratiche dell'alcool. Noi, rappresentanti dell'industria chimica, facendo voti che il Governo abbia a riformare la legislazione rendendola più armonizzante con quanto si è fatto presso i paesi più progrediti d'Europa, e ciò in favore principalmente dell'agricoltura, domandiamo che il vantaggio dell'alcool veramente libero da tassa sia esteso alla preparazione degli alcaloidi, delle aniline etilate, degli antisettici, dei derivati della canfora, del cloralio, della diastasi, di tutti gli eteri etilici, degli oli essenziali, degl'insetticidi, degli estratti farmaceutici, dei saponi trasparenti, dell'acido tannico, delle profumerie.

L'argomento assai importante parmi degno della considerazione della nostra Società, onde mi auguro che essa si renda iniziatrice di proposte concrete che siano a suo tempo discusse e presentate in sede opportuna, a vantaggio dell'industria chimica e ad incremento dell'economia nazionale.

SULLA DETERMINAZIONE DEI COMPONENTI LE MISCELE NITRANTI.

Nota di **G. Coffetti** e **G. Maderna**

letta nella seduta del 20 aprile 1907.

Nelle miscele nitranti entrano a far parte, come è noto, i seguenti composti: acido solforico, acido nitrico, acqua e derivati ossigenati dell'azoto allo stato non massimo di ossidazione.

La determinazione dei singoli componenti in questo caso è assai semplice, ed in generale si seguono le prescrizioni date dal Lunge e che crediamo opportuno riassumere brevemente.

Acido solforico. — 2 ÷ 3 gr. di sostanza si scaldano a bagnomaria fino a completa scomparsa dei vapori nitrosi, in seguito si diluisce e si titola con $Na\,OH$ $N/_2$ usando come indicatore l'arancio-metile.

Composti nitrosi. — Si determinano lasciando cadere in una soluzione $N/_2$ di $KMn\,O_4$ scaldata a 30°-40° goccia a goccia la miscela in esame ed esprimendo poi i risultati come HNO_2 o $N_2\,O_4$.

Acido nitrico. — 2 ÷ 3 gr. di miscela vengono diluiti con acqua e poi titolati con Na OH N/$_2$ impiegando, colle dovute cautele, quale indicatore l'arancio-metile.

Dai risultati ottenuti e calcolati come acido nitrico si deducono le quantità corrispondenti di HNO_2 e H_2SO_4: si ottiene così per differenza l'acido nitrico.

I risultati così avuti si possono poi controllare facendo uso del nitrometro Lunge, poichè la quantità di NO che col nitrometro si viene ad avere, deve corrispondere alla somma dell'ossido di azoto calcolato dall'acido nitroso e dall'acido nitrico trovato per differenza.

Quando però in una miscela, oltre che i composti suaccennati, si trovano presenti sostanze organiche od altri composti che hanno azione sul $KMnO_4$, la determinazione dell'acido nitroso non è più possibile e conseguentemente neppure quella dell'acido nitrico.

Ciò precisamente si verifica per quelle miscele, le quali sono già state una o più volte impiegate nella preparazione della seta artificiale ed hanno bisogno di essere rigenerate con opportune aggiunte di acido nitrico, prima di essere nuovamente usate.

Lo studio di questo problema presenta un grande interesse nella preparazione della seta artificiale col metodo alla nitrocellulosa e fu appunto una fabbrica di questo genere che lo propose al prof. Gabba direttore di questo Laboratorio di Chimica Tecnologica, il quale ne affidò lo studio a noi mettendo a nostra disposizione il materiale e i dati forniti dalla fabbrica stessa.

Il problema, considerato da un punto di vista per così dire generale, si presenta sotto tre casi:

1° Nelle miscele, oltre ai soliti componenti, si trovano sostanze organiche acide ma non contenenti gruppi NO_2.

2° In esse vi sono sostanze organiche aventi gruppi NO_2 ma non acide.

3° Infine in queste miscele si hanno presenti tanto sostanze organiche acide quanto sostanze organiche con gruppi NO_2.

Il primo caso, giacchè non interessa sapere la quantità di sostanze organiche acide, si riduce alla determinazione degli acidi solforico, nitrico e nitroso. Perciò si dosa l'acido solforico per pesata, l'azoto totale col nitrometro, e l'acido nitroso col metodo che abbiamo già descritto in una nota precedente con ferrocianuro potassico ed acido citrico alla quale rimandiamo per i dettagli [1]. Col calcolo poi si risale facilmente alla quantità di acido nitrico presente.

---

[1] Sulla determinazione dell'acido nitroso, ecc. — Nota letta nella seduta del 9 marzo 1907.

Nel secondo caso, quando cioè vi siano presenti sostanze organiche contenenti gruppi NO^2, ma non sostanze organiche acide, la determinazione dei vari componenti riesce pure semplice. Si determina l'acidità totale della miscela in esame, l'acido solforico per pesata e l'acido nitroso con ferrocianuro potassico ed acido citrico. Dai risultati avuti si calcola poi per differenza l'acido nitrico.

Nel terzo caso infine, quando vi siano presenti sostanze organiche acide e sostanze organiche con gruppi NO^2, l'analisi viene eseguita come segue: Si fa dapprima l'acidità totale, poi l'acidità dopo eliminazione degli acidi nitroso e nitrico, indi la determinazione dell'acido solforico per pesata e da ultimo quella dell'acido nitroso col solito metodo. Anche in questo caso si viene a determinare l'acido nitrico per differenza.

Nella pratica le condizioni delle miscele nitranti già usate sono quelle che corrispondono al caso terzo. Però l'acidità dovuta agli acidi organici presenti è affatto trascurabile in confronto all'acidità totale della sostanza in esame, come abbiamo potuto constatare sperimentalmente in miscele ben otto volte usate nella preparazione dei nitroderivati del cotone; per cui veniamo realmente a trovarci nelle condizioni indicate nel caso secondo.

Altro fatto pure trascurabile rispetto all'acidità totale è l'aumento di acidità dovuto all'idrolisi dei nitrocomposti in seguito alla diluizione. Esperienze fatte in questi ultimi tempi da Silberrad e Farmer [1] su nitrocellulosa risulta appunto che il grado d'idrolisi è di ordine assai piccolo.

I risultati che riassumiamo nella tabella furono ottenuti operando nelle condizioni seguenti:

Acidità totale — 2 ÷ 3 gr. di sostanza si diluiscono a 100 cm³. circa e si titolano con Na OH $N/_2$ usando come indicatore l'arancio-metile.

Acido solforico. — Lo si determina per pesata seguendo le solite prescrizioni.

Acido nitroso. — Lo abbiamo dosato con ferrocianuro potassico ed acido citrico dopo aver neutralizzato una soluzione diluita della miscela con carbonato sodico e non già con soda caustica, poichè la neutralizzazione con soda caustica porta un errore in causa della trasformazione parziale dell'acido nitroso in acido nitrico ed in ossido d'azoto che si sviluppa.

---

(1) Proceedings of the Chemical Society, 22,270.

TABELLA I.

H_2SO_4 %	HNO_2 % con $KMnO_4$	HNO_2 % con K_4FeCy_6	HNO_3 % per differenza
78,60	1,10	1,14	11,48
78,67	1,12	1,13	11,41
78,63	1,13	1,12	11,44

In questa tabella abbiamo riassunto i valori ottenuti con una miscela preparata da noi, facendo un miscuglio di HNO_3 e H_2SO_4, indi sciogliendo in esso a temperatura bassa dell'N_2O_4, che abbiamo calcolato come HNO_2.

Nella tabella seconda riportiamo i valori ottenuti colla miscela precedente a cui vennero aggiunte quantità differenti di nitrocellulosa sciolta in acido solforico e precisamente a 75 cc. della miscela successivamente a 10, 15, 20, 25 cc. su di una soluzione solforica contenente 4 gr. di nitrocellulosa in 100 cc. I valori che riportiamo nella colonna dell'acido solforico sono quelli avuti dopo aver sottratto la parte spettante all'acido solforico della nitrocellulosa.

TABELLA II.

Nitro cellulosa	H_2SO_4 %	HNO_2 %	HNO_3 % per differenza
0,4	58,95	0,82	8,61
0,4	58,90	0,83	8,65
0,6	58,94	0,81	8,63
0,6	58,92	0,815	8,645
0,8	58,91	0,82	8,65
0,8	58,88	0,84	8,66
1,00	58,90	0,83	8,65
1,00	58,93	0,82	8,63

Nella Tabella III riportiamo i risultati di analisi di alcune miscele nitranti già impiegate più volte nella preparazione della seta artificiale.

TABELLA III.

Miscele	H_2SO_4 %	HNO_2 %	HNO_3 %
I	67,25	1,85	8,87
II	68,12	1,50	9,02
III	68,40	1,62	8,96

Laboratorio di Chimica Tecnologica del R. Istituto Tecnico Superiore.
Milano, aprile 1907.

SU UN PROCESSO RAPIDO PER LA DETERMINAZIONE DELLA FIBROINA NELLE SETE TINTE.

Nota del prof. **G. Gianoli**
letta nella seduta del 20 aprile 1907.

Come ebbi a riferire nella seduta del 9 febbraio u. s. il metodo che offre maggiore esattezza per la determinazione della carica delle sete tinte rimane tuttora quello proposto da Sainte Claire Deville nel 1878, fondato sulla determinazione dell'azoto; ed a questa conclusione è giunto recentemente anche il signor Sisley in uno studio completo sui metodi fin qui proposti, pubblicato nella *Rèvue Générale des Matières Colorantes* (1). Feci notare altresì che nel Laboratorio per le esperienze sulla seta da tempo era stato osservato che applicando il metodo Kjeldahl per l'analisi delle sete tinte non è necessario di distruggere completamente la materia organica e che perciò la determinazione indiretta della fibroina si può eseguire in poco più di un'ora.

(1) *Annuario della Società Chimica di Milano*, fascicolo del 1° aprile 1907, pag. 97.

Un'osservazione già fatta in unione al dott. Zappa, sei anni or sono, mi aveva persuaso che l'azoto si deve trovare impegnato nella seta in gruppi facilmente idrolizzabili, poichè sciogliendola a freddo nell'acido solforico concentrato e trattando la soluzione con acido nitroso si può separare tutto l'azoto, che vi è contenuto, allo stato di azoto elementare.

Poichè fra i voti dell'ultimo Congresso tenutosi a Torino per il controllo delle sete pure figura quello di scoprire un mezzo rapido di assaggio delle sete tinte, credo mio debito di completare l'accenno già fatto, fornendo le prove dell'attendibilità del processo da me seguito.

Fino dai saggi preliminari mi sono persuaso che per trasformare in ammoniaca tutto l'azoto della fibroina riesce affatto inutile l'aggiunta dell'ossido di rame, del permanganato, del solfato di rame e del cloruro di platino, all'acido solforico, ritenuta fino ad ora indispensabile per la completa ossidazione della fibra.

Esperimentando col metodo Kjeldahl usuale di confronto ad una semplice ebollizione di 15 minuti con acido solforico concentrato, la proporzione di azoto riscontrata nei due casi si aggira intorno al 18,35 %, in armonia alle determinazioni di Cramer, Steiger & Grünberg e di Sisley, come appare dalle seguenti determinazioni:

Seta sgommata e essiccata a 120°.

Metodo Kjeldahl ordinario	Ebollizione con cc. 35-40 H_2SO_4 conc. per 1/4 d'ora
Azoto	Azoto
18,32 %	18,35 %
18,39 „	18,39 „
18,35 „	18,30 „

Potendo sembrare utile di ridurre ulteriormente la quantità di acido, si è tentata l'ebollizione con 20 cc. e con 10 cc. limitando il tempo a 10 e 5 minuti, ed ecco quali furono i risultati:

Seta sgommata.

Ebollizione con cc. 20 di acido solforico concentrato per 10 minuti.

Peso della fibra essiccata a 120°	Azoto trovato	Azoto %
gr. 0,5725	gr. 0,1043	gr. 18,21
„ 0,5392	„ 0,1001	„ 18,56
„ 0.5257	„ 0,0959	„ 18,24

Ebollizione con cc. 20 acido solforico concentrato per 5 minuti.

Peso della fibra essiccata a 120°	Azoto trovato	Azoto %
gr. 0,6744	gr. 0,1260	gr. 18,47
„ 0,5200	„ 0,0952	„ 18,30
„ 0,5046	„ 0,0931	„ 18,45
„ 0,6666	„ 0,1225	„ 18,37
„ 0,6262	„ 0,1232	„ 18,49
„ 0,6598	„ 0,1204	„ 18,24

Ebollizione con 10 cc. acido solforico concentrato per 5 minuti.

Peso della fibra essiccata a 120°	Azoto trovato	Azoto %
gr. 0,4290	gr. 0,0791	gr. 18,43
„ 0,4385	„ 0,0805	„ 18,35
„ 0,4207	„ 0,0770	„ 18,30

Per accertare la possibilità di applicare questo metodo alle sete caricate e tinte il dott. Baroni, che si è occupato di queste ricerche, ha determinato l'azoto in parecchi campioni di filati, alcuni preparati in Laboratorio, altri provenienti da tintorie e dei quali era noto il tenore di fibroina. La coincidenza riuscì soddisfacente perchè, come era da attendersi, i componenti della carica minerale non hanno influenza sulla azione dell'acido solforico sulla fibroina.

Le tabelle seguenti riassumono i risultati ottenuti.

Seta caricata in laboratorio.

Ebollizione con cc. 20 acido solforico concentrato per 5 minuti.

NATURA DELLA CARICA	Peso della seta essiccata a 120°	Carica %	Azoto trovato	Fibroina	Carica %
	gr.		gr.		
Carica con $SnCl_4$ fissato con Na_2CO_3	0,6657	19,42	0,1015	0,5516	17,28
Carica con $SnCl_4$ fissato con PhO_4HNa_2 . . .	0,6243	21,47	0,0903	0,4907	21,39
Carica con $SnCl_4$ fissato con silicato di sodio .	0,5895	39,81	0,0658	0,3576	39,33
Carica con $SnCl_4$ fissato fosfato e silicato sodico	0,6194	42,62	0,0665	0,3614	41,65
Carica con $SnCl_4$ fissato PhO_4HNa_2 . $Al_2(SO_4)_3$ e silicato di sodio . .	0,6297	54,22	0,0511	0,2777	55,89

Seta caricata e tinta nelle tintorie.

COLORAZIONE	Peso della fibra essiccata a 120° C	Carica dichiarata dal tintore	Contenuto di azoto	Carica trovata [1]
	gr.		gr.	
Rosa	0,9518	$^{110}/_{120}$	0,0602	118,19
Rosso	0,8362	$^{30}/_{40}$	0,0864	33,51
Verde	0,7474	$^{30}/_{40}$	0,0763	35,18
Lilla	0,7330	$^{50}/_{60}$	0,0693	51,94
Bleu	0,8414	$^{40}/_{50}$	0,0784	48,10
Arancio	0,8436	$^{30}/_{40}$	0,0840	38,59
Cenere	0,8510	$^{20}/_{30}$	0,0952	23,36
Oliva	0,8258	$^{40}/_{50}$	0,0798	42,81
Celeste	1,0690	$^{50}/_{60}$	0,0980	50,34

Siccome però il metodo fondato sulla determinazione dell'azoto non sarebbe stato applicabile alle sete tinte in nero ed in colori oscuri, contenenti ferrocianuri od altre materie organiche azotate, importava trovar modo di spogliare previamente la fibra di queste sostanze. Per rendere spedita questa operazione ho dato dapprima la preferenza ad una soluzione di soda caustica al 2 %, facendola agire a 50° C. per 15 minuti. In tali condizioni vengono facilmente eliminate le materie azotate che compongono la carica, ma la perdita di peso che la fibroina pura subisce con questo trattamento raggiunge 1,50 %, come risulta dalle determinazioni che qui riporto:

Azione della soda caustica al 2 % a 50° per un quarto d'ora sulla seta sgommata.

Peso della fibra essiccata a 140° C. Prima del trattamento	Dopo il trattamento	Perdita %
gr. 5,988	gr. 5,896	1,53
„ 4,002	„ 3,946	1,39
„ 4,063	„ 4,003	1,47
„ 4,498	„ 4,440	1,28
„ 4,826	„ 4,759	1,38

[1] Per il calcolo della carica si è ammessa una perdita alla sgommatura del 22 %.

Recentemente il sig. Sisley ha consigliato per lo stesso scopo di sostituire alla soda caustica il fosfato trisodico al 3 $^{0}/_{0}$, alla temperatura di 50° C. susseguito dalla sgommatura con soluzione di sapone al 3 $^{0}/_{0}$ addizionata del 0,2 $^{0}/_{0}$ di carbonato di sodio, per 20 minuti all'ebollizione.

Il fosfato trisodico, naturalmente, intacca la fibra in misura meno sensibile dell'alcali caustico, come risulta dalle seguenti nostre esperienze di controllo:

Azione del fosfato trisodico al 3 $^{0}/_{0}$ sulla seta sgommata a 50° C. per 10 minuti.

Peso della fibra essiccata a 120° Prima del trattamento	dopo il trattamento	Perdita $^{0}/_{0}$
gr. 3,347	gr. 3,328	0,56
„ 3,554	„ 3,530	0,67
„ 3,322	„ 3,304	0,55
„ 3,647	„ 3,633	0,38
„ 3,572	„ 3,561	0,30
„ 3,487	„ 3,476	0,31

Risultati analoghi si ottengono aggiungendo alla soluzione di soda caustica la quantità di glucosio esattamente calcolata per trasformarlo nella sua combinazione sodica. Infatti, trattando la seta sgommata con una soluzione di soda caustica al 2 $^{0}/_{0}$ addizionata di 4, 5 $^{0}/_{0}$ di glucosio a 50° C. per 10 minuti si ebbero le seguenti perdite: 0,26 — 0,36 — 0,31 — 0,32 $^{0}/_{0}$. Il vantaggio che presenta l'impiego della soda caustica addizionata di glucosio rispetto al fosfato trisodico proposto da Sisley consiste in ciò che non si rende necessario il successivo trattamento con sapone bollente.

Nella seguente tabella espongo i risultati delle determinazioni eseguite su alcuni campioni di seta tinta in nero con carica nota.

Peso della fibra essiccata a 120 ° C	Perdita alla sgommatura	Carica reale $^{0}/_{0}$	Azoto $^{0}/_{0}$	Fibroina	Carica trovata $^{0}/_{0}$
gr.			gr.	gr.	
1,5152	10 $^{0}/_{0}$	249	0,0714	0,3880	251,47
1,2044	25 „	6,56	0,1540	0,8369	7,94
0,8976	20 „	96	0,0672	0,3652	96,62
1,2088	25 „	61	0,1043	0,5668	59,95
1,5296	20 „	10	0,2023	1,0994	11,30

In base ai risultati di questi assaggi ho definitivamente adottato il seguente procedimento:

Riscaldo all'ebollizione per 5 minuti gr. 0,5, a 1 della seta in esame con 20 cc. di acido solforico concentrato, e dopo raffreddamento e diluizione con acqua verso il contenuto del palloncino, attraverso ad un tubo munito d'un imbuto a rubinetto, nella bevuta che contiene un eccesso di soluzione di soda caustica al 20 % per spostare l'ammoniaca, raccogliendo cc. 300 circa del distillato in una soluzione titolata d'acido solforico [1]. Pongo nella bevuta la soda anzichè la soluzione acida ed impiego una soluzione diluita di soda per evitare un eccessivo riscaldamento in seguito all'aggiunta dell'acido, poichè il carbone, proveniente dall'incompleta ossidazione della materia organica, reagendo con l'acido solforico darebbe luogo allo svolgimento di acido solforoso.

In base ai risultati sopra riferiti mi sembra che tanto nei riguardi dell'esattezza, come della rapidità di esecuzione, il metodo seguito in questo Laboratorio per determinare la carica delle sete tinte soddisfi ai bisogni del commercio; e se l'agitazione mossa dall'Associazione serica e bacologica del Piemonte per il controllo dei tessuti troverà eco nel pubblico, mi lusingo potrà rendere utili servigi anche nella pratica tutte le volte che il negoziante di tessuti di seta ed il compratore al dettaglio vorranno rendersi conto della quantità reale di fibra pura contenuta nei tessuti che acquistano.

Le difficoltà che si opponevano al rapido controllo della purezza dei tessuti di seta, specialmente per quelli tinti in nero, pei quali mancavano metodi rapidi d'analisi, si possono ritenere completamente rimosse coi mezzi di cui ora disponiamo.

---

[1] L'ebollizione procede in modo regolare, senza la formazione di schiuma e senza i sobbalzi che si hanno di solito col Kjeldahl ordinario.

NUOVA REAZIONE GENERALE PER DIFFERENZIARE LE LEGATURE MULTIPLE DEI COMPOSTI BENZENICI ED ALIFATICI.

Nota di **E. Molinari**

letta nella seduta del 15 giugno 1907.

Nei composti della serie alifatica quelli che hanno, nella concatenazione degli atomi di carbonio, delle doppie o triple legature, addizionano più o meno rapidamente gli alogeni. Fra le tante svariate applicazioni di questa proprietà dei composti non saturi, importante è quella che condusse ad un comodo metodo per l'analisi dei grassi ed oli, sicchè divenne possibile riconoscere i grassi puri e le mescolanze di essi, dalla quantità di iodio fissata [1].

D'altra parte fra i composti che contengono atomi di carbonio uniti fra loro da più valenze, dobbiamo distinguere, pel diverso comportamento, i composti della serie benzenica, nei quali si suppongono, col Kekulé, dei doppi legami fra carbonio e carbonio, dai composti alifatici non saturi, i cui doppi legami si comportano diversamente.

Infatti già il Körner e il Lademburg, poi il Bæyer e il Thiele, proposero delle formule di costituzione (centriche) per il benzene che non presentano o modificano il doppio legame del Kekulé, riuscendo così a meglio spiegare il diverso comportamento dei composti alifatici a doppia legatura da quelli benzenici, i quali cogli alogeni danno preferibilmente prodotti di sostituzione. E però in parecchi derivati del benzene, che facilmente *addizionano* alogeni, idrogeno, ecc., si deve ammettere la presenza di veri doppi legami, corrispondenti a quelli della serie alifatica, colla quale hanno anche diverse altre analogie.

Tali sono molti derivati fenolici e polifenolici, i chinoni, gli idrobenzeni, ecc., ecc. Le reazioni che si hanno per distinguere

---

[1] *Numero di iodio* di Hübl, *Dingler's polyt. Journal*, 1884, vol. 253, pag. 281.

queste diverse forme di legature nei nuclei benzenici, sono molto incerte e generalmente complesse e così si spiega come diversi sperimentatori giungano a interpretazioni le più disparate per la stessa sostanza, sicchè la vera costituzione o struttura non è per esse ancora definitivamente stabilita.

Finalmente nella serie alifatica abbiamo dei composti non saturi delle formule generali $C_n H_{2n}$ con una doppia legatura e $C_n H_{2n-2}$ con due doppie legature, oppure con una tripla legatura. Le doppie dalle triple legature si distinguono abbastanza facilmente soltanto in pochi casi, e precisamente le ultime danno derivati metallici (acetiluri) caratteristici, solo per quei composti a tripla legatura che hanno un atomo d'idrogeno unito all'atomo di carbonio non saturo ($-C \equiv CH$), mentre gli altri composti a triplo legame (..... $C - C \equiv C - C$.....) e così pure quelli con doppie legature non danno derivati metallici con le solite soluzioni ammoniacali di cloruro di rame o di nitrato d'argento.

Non è dunque facile distinguere o precisare la costituzione dei derivati delle olefine e diolefine (composti allenici) dai veri composti a tripla legatura (allilenici o acetilenici) perchè sovente anche impiegando i processi di ossidazione si arriva a troppi e troppo complessi prodotti di decomposizione, specialmente pei composti a lunga catena di atomi di carbonio e ad ogni modo il procedimento è lungo e difficile, quando non conduce a risultati incerti o negativi.

E neanche la determinazione quantitativa degli alogeni addizionati non è sempre facile e completa e quindi non decisiva per distinguere ad esempio le due doppie legature da una tripla legatura, ecc.

E più complesso ancora diventa lo studio delle miscele di quei composti. Negli oli stessi, per esempio in quello di lino ed in altri, ad onta che da 30 anni si facciano ricerche in quel senso, non si è ancora precisato — ed i pareri dei diversi sperimentatori sono ancor oggi discordi — se in essi vi siano degli acidi con triplo legame.

Da qualche anno mi occupo dello studio dei derivati ozonizzati dei composti organici non saturi e specialmente di quelli degli acidi grassi non saturi elevati e degli oli. Ora ho potuto stabilire con sicurezza che *mentre le doppie legature addizio-*

nano quantitativamente l'ozono (*una molecola per ogni doppio legame*) *formando degli ozonuri, i composti che contengono triple legature non addizionano affatto ozono.*

Inoltre ho potuto accertare che *quando nel nucleo dei composti aromatici benzenici non vi sono delle vere doppie legature* (*quando cioè si ha la formula centrica*) *allora questi composti non addizionano ozono* ([1]) *mentre in tutti i derivati benzenici, dove si presenta il vero carattere della doppia legatura nel nucleo, si ha addizione quantitativa di ozono.*

Con un saggio qualitativo si può allora in pochi minuti stabilire quella differenza: basta sciogliere pochi decigrammi del composto benzenico in pochi cm³. di un solvente che non fissi ozono (acqua, etere, cloroformio, esano, alcune benzine di petrolio, tetracloruro di carbonio, ecc. ecc.) e far gorgogliare lentamente nella soluzione una corrente di aria ozonizzata: se tutto l'ozono è assorbito, il gas che ha già gorgogliato nella soluzione non fa più imbrunire una carta all'ioduro potassico, se invece anche solo traccie di ozono restano libere, la carta si colora istantaneamente in bruno.

Nelle miscele di composti olefinici o diolefinici con composti allilenici, è facile, colla reazione dell'ozono, stabilire la presenza o meno di questi ultimi, anche quantitativamente, determinando (per esempio nel caso di grassi o di acidi grassi non saturi) dapprima il solito numero d'iodio (Hübl) e poi facendo il *numero d'ozono* ([2]). *Se vi sono soltanto doppie legature, allora il numero d'iodio e il numero d'ozono si corrispondono; se invece il numero d'iodio è corrispondentemente superiore a quello d'ozono, è prova certa della presenza di composti a tripla legatura.*

Ecco infatti i risultati sperimentali in appoggio a queste conclusioni sulla nuova reazione dell'ozono.

L'Harries dal 1903 al 1906 ([3]) ha dimostrato per circa 25 composti a doppie legature, che essi si combinano con ozono formando degli ozonuri a costituzione ben definita. Io e Soncini (l. c.) abbiamo dimostrato per l'*acido oleico* e per l'*acido linolico* che l'addizione è *quantitativa* e precisamente di una molecola d'ozono per ogni doppio legame. Fenaroli (l. c.) ha dimostrato

---

([1]) Solo in minime traccie l'ozono si combina col benzolo: Molinari e Tornani, " Azione dell'ozono sui composti ciclici ". *Ann. Soc. Chim. di Milano*, 1905, pag. 227.

([2]) Molinari e Soncini, *Ann. Soc. Chim. di Milano*, 1905, pag. 85. — *Berichte d. d. chem. Gesel.*, XXXIX, 906, pag. 2736. — Fenaroli, *Ann. Soc. Chim. di Milano*, 1906, pag. 169 e *Gazz. Chim. Ital.*, 1906, parte II.

([3]) *Berichte d. d. Chem. Gesell.* e *Liebig's Annalen*, 1905, vol. 343, pag. 311.

l'addizione quantitativa dell'ozono negli *olii d'oliva*, di *mais*, di *lino* e di *ricino*. Altrettanto ho trovato per la *colesterina*, per il *burro*, per la *margarina*, per l'*acido ricinoleico*, per il *petrolio*, ecc., e di questi ultimi studi mi riservo di riferire i risultati fra breve.

Fra i composti con tripla legatura ho studiato tre dei più importanti e di costituzione ben sicura:

ACIDO STEAROLICO $C_{18} H_{32} O_2$

ovvero $CH_3 (CH_2)_7 C \equiv C - CH_2)_7 COOH$.

Numero d'iodio: Per questa sostanza e per quella successiva i numeri d'iodio vennero eseguiti dal dott. Caldana su quantità varie di sostanze, con eccesso più o meno grande di soluzione d'iodio e con durata diversa del contatto dell'iodio colla soluzione della sostanza.

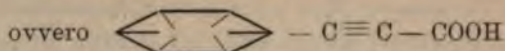
Si seguirono tutte le modalità più rigorose prescritte per la determinazione del numero d'iodio nei grassi, ed ho constatato che l'addizione massima è di soli due atomi d'iodio per ogni molecola di acido stearolico.

Sostanza	Eccesso d'iodio espresso in cm³. d'iposolfito e riferito a 1 gr. di sost.ª	Durata dell'azione dell'I	Numero d'iodio trovato	Numero d'iodio calc.° per I_2
I gr. 0,1970	120 cm³.	15 ore	78,2	90,6
II „ 0,2598	140 „	6 „	91,7	90,6
III „ 0,2414	153 „	4 „	91,8	90,6
IV „ 0,1988	200 „	16 „	91,7	90,6

Come si vede il massimo assorbimento dipende anche dall'eccesso di soluzione d'iodio e non dalla durata dell'azione sua.

Numero d'ozono: gr. 14,400 di acido stearolico si sciolsero un po' a stento in un eccesso di esano del petrolio (che non assorbe affatto ozono) e sottoposti all'azione di una corrente d'aria ozonizzata, si è potuto subito constatare, con la carta all'ioduro potassico, che l'ozono non veniva affatto assorbito, neanche con corrente lentissima. Dopo una prolungata azione dell'ozono, per parecchie ore e dopo evaporato il solvente in corrente d'ozono ed essiccato il residuo nel vuoto sino a peso costante, si è constatato nessun aumento di peso della sostanza. Quindi si può affermare che l'acido stearolico non fissa ozono.

ACIDO FENILPROPIOLICO $C_9 H_6 O_2$

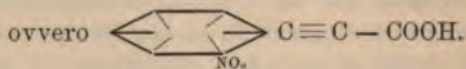
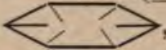
ovvero $C_6H_5 - C \equiv C - COOH$

Numero d'iodio: Anche qui l'addizione di iodio è graduale e si arriva ad un massimo di poco più di due atomi di iodio per ogni molecola di sostanza, impiegando non solo un forte eccesso di soluzione d'iodio, ma anche lasciando agire molto a lungo questa soluzione.

Ecco i risultati ottenuti in cinque prove:

Sostanza	Eccesso d'iodio espresso in cm³. d'iposolfito e riferito a 1 gr. di sost.ª	Durata dell'azione dell'I	Numero d'iodio trovato	Numero d'iodio calc.° per I_2
I gr. 0,2604	84 cm³.	ore 15 1/2	66,9	174
II " 0,2234	157 "	" 6	109,8	174
III " 0,1214	352 "	" 4 1/2	124,3	174
IV " 0,1460	225 "	" 16 1/2	182,5	174
V " 0,2630	180 "	" 23	188,6	174

Numero d'ozono: gr. 8,470 di sostanza sciolta in una miscela di etere e di esano (ovvero di cloroformio, perchè in esano puro quell'acido è insolubile) venne sottoposta all'azione prolungata di una corrente d'aria ozonizzata. Sin da principio ho potuto constatare che non assorbiva affatto ozono e dopo evaporato il solvente non si riscontrò nessun aumento di peso. Si conferma quindi che la tripla legatura non fissa ozono e si deduce anche che nel nucleo benzenico si deve ammettere la formula di costituzione centrica, escludendo così le doppie legature del Kekulé.

ACIDO ORTONITROFENILPROPIOLICO $C_9 H_5 O_4 N$

ovvero $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - COOH.$

Numero d'iodio: Essendo la sostanza insolubile in etere, in esano e in cloroformio, si usò la soluzione in alcool e i risultati si confondono quasi con quelli del composto precedente.

Numero d'ozono: Tanto la soluzione alcoolica dell'acido, quanto la soluzione alcoolica acquosa del sale sodico, in pre-

senza d'un leggero eccesso di alcali, non fissa che traccie trascurabili di ozono che vanno forse ad ossidare l'alcool.

Si può dunque anche in questo caso confermare che la tripla legatura non fissa ozono e che nel nucleo benzenico si deve ammettere la formula centrica del Bæyer.

Azione dell'ozono sui composti benzenici.

Da quando il Kekulé nel 1865 ammise la formula di costituzione esagonale pel benzolo, si iniziarono interessantissime discussioni e contestazioni che ancor oggi tengono diviso il campo dei chimici fra sostenitori a qualunque costo della primitiva formula del Kekulé con doppie legature alternate, i sostenitori della formula centrica del Bæyer, ed i fautori della formula di Thiele a valenze parziali, che si avvicina di nuovo a quella primitiva del Kekulé.

Al punto in cui sono giunte le esperienze e le discussioni teoriche si ammette generalmente che in alcuni composti aromatici vi debbano essere anche nel nucleo delle vere doppie legature ed in altre sostanze invece bisogna escluderle [1].

La dimostrazione talvolta ancora incompleta per l'una o per l'altra di queste formule non è sempre sicura, e ordinariamente è difficile, perchè richiede la preparazione di molti derivati e lo studio dei prodotti di scomposizione, di addizione o di sostituzione degli stessi.

Anche la reazione qualitativa del Bæyer per riconoscere la vera doppia legatura mediante una soluzione diluita di permanganato potassico in presenza di soda, presenta parecchie ed importanti eccezioni.

Con l'azione dell'ozono abbiamo invece a disposizione una reazione generale semplicissima e rapida che in pochi minuti ci assicura della presenza dell'una o dell'altra struttura, e cioè *quando la sostanza non assorbe ozono si dovrà ammettere la formula centrica, quando assorbe ozono si dovrà ritenere la formula del Kekulé con vere doppie legature.*

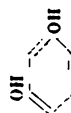
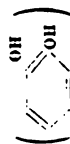
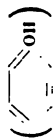
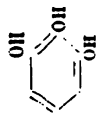
---

[1] Vedi anche E. KNOEVENAGEL: *Liebig's Annalen.* Vol. **311**, pag. 194 (del 1900), e *Verhandl der Naturalist medizinisch. Vereimzn Heidelberg.* Vol. IX, pag. 191 (1907).

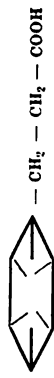
Ecco come si comportarono alcune importanti sostanze aromatiche di fronte alla reazione coll'ozono. Do senz'altro la formula di costituzione in un senso o nell'altro a seconda che fissano o no l'ozono e faccio seguire poi alcune osservazioni per le sostanze più importanti:

	Fissano quantitativamente ozono.	Non fissano quantitativamente ozono.
Benzene $C_6 H_6$		
Toluolo $C_7 H_8$		CH_3
Xiloli $C_8 H_{10}$		CH_3, CH_3 — CH_3, CH_3 — H_3C, CH_3
Nitrobenzene $C_6 H_5 NO_2$		NO_2
Fenolo $C_6 H_6 O$		(OH)
Fenetolo $C_8 H_{10} O$		OC_2H_5
Pirocatechina $C_6 H_6 O_2$		(OH OH)
Resorcina $C_6 H_6 O_2$	OH OH	

Pirogallolo $C_6 H_6 O_3$

OH, OH, OH

Benzochinone $C_6 H_4 O_2$

O : : O

Ac. idrocinnamico $C_9 H_{10} O_2$

Acido cinnamico $C_9 H_8 O_2$ —CH = CH - COOH

Acido fenilpropiolico — C ≡ C — COOH

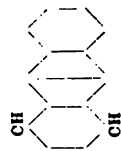
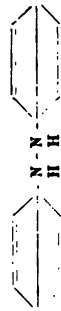
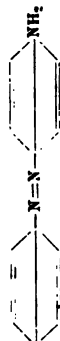
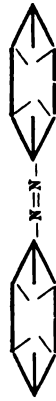
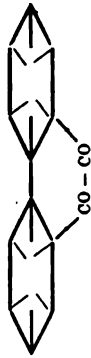
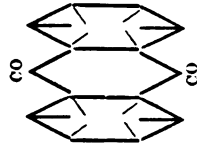
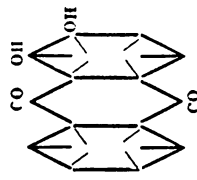
Acido ortonitrofenilpropiolico NO₂ — C ≡ C — COOH

Difenile $C_{12} H_{10}$

Benzofenone $C_{13} H_{10} O$

Difenilmetano $C_{13} H_{12}$

Fluorene $C_{13} H_{10}$

	Fissano quantitativamente ozono.	Non fissano quantitativamente ozono.
Fenantrenchinone $C_{14}H_8O_2$		
Fenantrene $C_{14}H_{10}$		
Antracene $C_{14}H_{10}$		
Azobenzene $C_{12}H_{10}N_2$		
Idrazobenzene $C_{12}H_{12}N_2$		
Amidoazobenzene $C_{12}H_{11}N_3$		
Benzidina $C_{12}H_{12}N_2$		
Naftochinone $C_{10}H_6O_2$		
Naftalina $C_{10}H_8$		
α — Naftilamina $C_{10}H_9N$		

β — *Naftilamina* $C_{10} H_9 N$

Antrachinone $C_{14} H_8 O_2$

Alizarina (in sol. acq. alcool.)
$C_{14} H_8 O_4$

Piridina $C_5 H_5 N$

Chinolina $C_9 H_7 N$

Isochinolina $C_9 H_7 N$

Il *benzolo* reagisce con l'ozono solo in traccie minime e per quanto *Houzeau* e *Renard* prima [1] e *Harries* e *Weiss* poi [2] abbiano preparato l'ozonuro di benzolo, io e Tornani abbiamo già dimostrato [3] che la quantità di ozonuro che si forma è piccolissima e se la corrente di aria ozonizzata è perfettamente secca non si forma quasi affatto ozonuro. Siamo dunque bene lontani da un assorbimento abbondante come nel caso di composti o nuclei a vere doppie legature e quindi per il benzene si deve ammettere la formola di costituzione centrica, che è anche quella meglio corrispondente al suo comportamento chimico generale.

Altrettanto devesi dire degli idrocarburi aromatici omologhi del benzene e cioè il *toluene*, gli *xileni*, il *mesitilene*, ecc.

Il *fenolo* e la *pirocatechina* in soluzione di cloroformio non assorbono che minime quantità di ozono, quasi trascurabili, mentre ne assorbono molto di più in soluzione alcalina acquosa. Dopo l'azione dell'ozono il liquido acquista una reazione acida sempre più forte, accompagnata da colorazioni diverse, la cui intensità varia colle quantità d'ozono fissato. La soluzione in cloroformio di *floroglucina* non si colora in corrente d'aria, e assume invece un color giallo-aranciato intenso in corrente di ozono che assorbe quantitativamente, e però quando la soluzione è satura, la colorazione diventa meno intensa. La soluzione della *floroglucina* in etere anidro, satura di ozono, con una goccia di ammoniaca (che non satura l'acidità della soluzione) si colora in bruno. Anche la *resorcina* in soluzione diluita di cloroformio o di cloroformio ed etere, fissa quantitativamente ozono, colorandosi in rosso-bruno.

I primi fenoli in soluzione acquosa o alcalina si colorano anche in corrente d'aria, ma molto più rapidamente e intensamente e con colore un po' diverso, per azione dell'ozono. La floroglucina in soluzione acquosa leggermente alcalina ed in sola corrente d'aria si colora debolmente in violetto-bruniccio, in corrente d'ozono si colora invece sempre più intensamente in violetto e però dopo raggiunto un massimo d'intensità, la colorazione diminuisce sino a che la soluzione è satura d'ozono e allora non resta che una colorazione debolmente giallognola.

Questo comportamento dei fenoli in generale, ma più specialmente della floroglucina, giustifica l'ipotesi della presenza

---

(1) C. r. **76**. 572; **120**. 1177.

(2) *Berichte d. d. chem. Gesellscht.* **37**. 3431 (1904)

(3) *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1905, pag. 227.

di doppie legature nel nucleo benzenico, ed è in armonia anche con tutte le interessanti reazioni chimiche che danno i composti di questo gruppo.

Interessante è il comportamento del *fenetolo*, il quale non assorbe neanche minime traccie di ozono e quindi il nucleo ha la formola centrica.

Importante e decisivo è anche il confronto fra l'acido *cinnamico* e *l'idrocinnamico*, rispetto all'azione dell'ozono, così pure fra il *fluorene*, il *fenantrenchinone* ed il *fenantrene*, pel quale ultimo l'assorbimento dell'ozono è indubbiamente dovuto alla doppia legatura della catena chiusa laterale, mentre i due nuclei benzenici devono avere la formola centrica. Sino ad ora pel *fenantrene* non era stata dimostrata con sicurezza la doppia legatura, perchè non dava la reazione del Bæyer; coll'ozono invece resta provato all'evidenza la doppia legatura fra i due atomi di carbonio — C = C — che tengono uniti i due nuclei del benzene.

Anche la differenza nell'assorbimento dell'ozono fra l'*azobenzene* (che non fissa ozono) e l'*idrazobenzene*, l'*amidoazobenzene* e la *benzidina* (che fissano ozono) è in perfetta armonia con diverse altre reazioni chimiche che fanno assegnare a quei composti le formole di struttura sopracitate.

Per la *naftalina* e le *naftilamine* resta anche per questa via confermato che almeno uno dei nuclei benzenici contiene delle doppie legature.

Interessante è pure la differenza nella fissazione dell'ozono fra la *piridina*, la *chinolina* e l'*isochinolina*.

Di tutte queste sostanze e di tante altre ancora sarebbe importante poter determinare il numero d'ozono e studiare gli ozonuri ed i corrispondenti prodotti di decomposizione. È questo un lavoro vastissimo che non può essere abbracciato da un solo sperimentatore e la cosa si complica anche pel fatto della instabilità di moltissimi ozonuri della serie aromatica, e della frequente difficoltà di evitare un'ossidazione profonda dei prodotti che reagiscono coll'ozono.

Io ho cercato di determinare la quantità di ozono assorbita da alcuni di quei composti, ma per la *chinolina* ottenni un assorbimento di solo 8 % circa di ozono con forte annerimento e parziale decomposizione del prodotto di reazione; la *naftalina* ha dato anch'essa un assorbimento poco superiore al 10 % ed il prodotto della reazione è pure annerito e decomposto. L'*antracene* venne sospeso in cloroformio e man mano che l'ozono reagiva, passava in soluzione colorando il liquido in arancio

carico e vivo. Dopo saturazione e dopo eliminazione del solvente nel vuoto in presenza di grassi per fissare il solvente, rimase una massa cristallina bruna, poco decomposta. L'aumento di peso per l'ozono assorbito ha raggiunto sino il 42 %.

La reazione dell'ozono dobbiamo dunque considerarla pel momento una reazione generale qualitativa per stabilire la presenza o meno di vere doppie legature nei composti della serie aromatica, tanto nel nucleo benzenico come nelle catene laterali o nei composti alifatici. Quella reazione è pure generale per distinguere con sicurezza i composti con doppie da quelli con triple legature.

SULLO SFERRAMENTO DELLE ACQUE FERRUGINOSE AFFINE DI RENDERLE POTABILI.

Comunicazione del dott. Torquato Gigli
letta nella seduta del 15 giugno 1907.

Colà dove manca l'acqua e dove le acque di sorgente o non si possono avere affatto o non si potrebbero incondottare senza ingentissima spesa, e dove non si possono nemmeno prendere e purificare le acque di fiume, l'unica cosa che rimane a fare consiste nel cercare le acque sotterranee profonde perforando il suolo con la trivella. In questo modo si sono oggi provveduti di acqua molti luoghi in Italia e fuori; e così si è provveduta d'acqua lodevole e abbondante la città di Milano.

Però le acque profonde hanno spesso il grave difetto di uscire ferruginose e nel medesimo tempo ammoniacali. In quanto alla presenza di piccole quantità di ammoniaca, si può dire che quando essa non è indice di un inquinamento, come non lo è in questi casi, non ha importanza.

Invece non è così del ferro. Questo si scopre già col gusto, e l'acqua ha, più o meno sensibile, il sapore d'inchiostro; ma peggio ancora si è che, poco dopo attinta, si opaca, poi s'intorbida talora moltissimo, e non si rischiara che dopo un riposo di parecchi giorni dopo aver deposto un limo ocraceo.

Molte acque profonde fanno appunto così; e per questo in Italia molti pozzi trivellati e costosi dovettero essere abbandonati. Però in alcuni luoghi, per l'imperiosa necessità dell'acqua, non si guarda tanto pel sottile; si prende e si beve l'acqua ferruginosa come è, limpida se appena attinta, e torbida se attinta da un certo tempo, consolandosi col convincimento *che non fa male*.

Ma questa consolazione non basta. L'acqua torbida è in realtà sempre più o meno ripugnante; la torbidezza non invoglia a beverla. L'acqua potabile bisogna che si possa bevere volentieri, anche a fine di non dare agli alcoolisti una ragione di più per preferire ad essa i beveroni dei *bar*. Indi le acque, che non hanno altro difetto che di essere ferruginose, bisogna che vengano sferrate.

Le condizioni per ottenere questo sferramento sono note sino da un tempo abbastanza remoto. Si sa di fatto che basta il contatto con l'ossigeno atmosferico, perchè il ferro sciolto prenda forma insolubile; e basta poi un riposo più o meno lungo, perchè il sesquiossido di ferro idrato si deponga. I diversi impianti per ottenere questo sferramento, ora esistenti in tanti luoghi specialmente in Germania e in America, il metodo di Piefke, col quale per esempio a Charlottenburg si sferrano ogni giorno circa 45 mila mc. d'acqua, quello praticato a Berlino, che adopera pure acque profonde, e a Monaco e ad Hannover, si fondano tutti sulla ricordata nozione; ma tutti altresì richiedono un macchinario costoso, e tempo e spazio, cose che non sempre si possono avere e che non si hanno mai nei piccoli comuni.

L'ingegnere Darapski di Amburgo ha fatto e pubblicato negli anni 1905 e 1906 degli studî dotti e accuratissimi sopra questo argomento; e bisogna dire che egli ha risolto il problema dello sferramento delle acque ferruginose senza macchinario ingombrante, in modo lodevole, pratico e spiccio.

Rimandando gli uditori che vorranno saperne di più alle due memorie dal Darapski pubblicate [1], io mi restringo a dire che egli consegue l'effetto dello sferramento mediante una pompa provvista di due stantuffi collegati fra loro e scorrevoli entro il medesimo corpo di tromba, dei quali l'inferiore aspira acqua dal pozzo, il superiore per una apertura laterale provvista di valvola aspira aria: aria e acqua a volumi eguali mescolate insieme

---

[1] *Enteisenung von Grundwasser*, von L. Darapski, Leipzig, F. Leienenweber 1905 *Das Gesetz der Eisenabscheidung ans Grundwässern*, von L. Drapski, Leipzig, F. Leinenweber 1906.

vengono immesse di poi in un filtro di sabbia che traversano dall'alto al basso. La ossidazione del ferro e la deposizione dell'idrato ferrico entro il filtro avvengono per l'azione dell'ossigeno atmosferico e per quella del filtro, e dipendono dal diametro dei granelli di sabbia, ossia dall'estensione della loro superficie che esercita una azione catalitica, dalla durata del contatto in conformità di leggi che l'autore ha scientificamente studiate e stabilite mediante numerosissime esperienze: per modo che, data un'acqua ferruginosa, regolando opportunamente i rapporti fra aria ed acqua, ampiezza del filtro e diametro dei granelli di sabbia che lo riempiono, si può raggiungere quel grado di sferramento che si desidera. L'acqua esce di fatto dal tubo dell'efflusso sferrata e limpida e tale che più non si intorbida minimamente per riposo.

Il sesquiossido di ferro naturalmente viene trattenuto dalla sabbia del filtro, la quale gradatamente s'imbratta dall'alto verso il basso: e con l'accumularsi di esso si rende a poco a poco alquanto più faticoso il movimento del manubrio dello stantuffo. Perciò di quando in quando è necessario ripulire il filtro.

Questa ripulitura indispensabile è però facilissima, e si eseguisce senza bisogno d'aprire il cilindro a sabbia o filtro e senza esporre questo ad alcun pericolo di inquinamento. Mediante una chiave si può dare tale disposizione al semplice apparecchio, da fare sì che l'acqua, anzichè traversare il cilindro filtrante dall'alto verso il basso, vi salga invece dal basso verso l'alto. Basta questa inversione della corrente perchè l'idrato ferrico deposto sulla sabbia venga trascinata fuori dall'acqua. Si continua a far passare la corrente ascendente finchè l'acqua esca quasi limpida.

La limpidezza perfetta in questo caso non si raggiunge mai, perchè, quando la corrente è ascendente, la ossidazione del ferro e la sua separazione come sesquiossido avvengono ugualmente: ma non avviene la sua deposizione; ossia, a corrente ascendente, l'idrato ferrico non è trattenuto dal filtro. Quando dunque l'acqua che esce ha asportato il sedimento precedentemente deposto sulla sabbia del filtro, si riporta la chiave alla posizione primitiva, e la pompa è di nuovo pronta per dare acqua sferrata e limpidissima.

In Pisa e nei piccoli comuni vicini, scarseggianti di acqua, furono recentemente scavati parecchi pozzi artesiani, i quali tutti disgraziatamente danno acqua che, per essere ferruginosa, non è potabile.

Nel luogo detto Arena e nel Comune dei Bagni S. Giuliano, sotto gli auspicî del sindaco di quel luogo, prof. Giacinto Fo-

gliata e incoraggiatovi dal sig. ing. Giovanni Cuppari, io ho avuto testè l'occasione di mettere a prova una pompa del Darapski, costruita dalla Società Deseniss & Jacobi di Amburgo. Ne ho seguito l'andamento per due mesi e mezzo, analizzando l'acqua non filtrata e quella filtrata e determinandovi specialmente il ferro.

Mi riserbo di tornare sull'argomento per riferire in modo particolareggiato i risultati di queste prove e di queste ricerche. Intanto però, poichè questi risultati furono favorevolissimi e perfettamente conformi alle promesse, credo fare cosa utile richiamando l'attenzione sul semplice strumento dell'ingegnere Darapski.

Persuaso come sono che la questione dell'acqua è quella che dal punto di vista della pubblica salute ha la maggiore importanza e che, ove l'acqua difetta, a tale questione appunto gli Uffici municipali di igiene devono dedicare la loro maggiore attività, nel maggio dello scorso anno io esposi nel Congresso chimico di Roma parecchie notizie da me raccolte circa le acque dei pozzi trivellati in Italia. Con molto compiacimento possiamo ora prevedere che molti di quei pozzi, condannati e disprezzati solo perchè danno acqua ferruginosa e che si intorbida, saranno resi potabilissimi mediante la pompa di cui ho riferito, acquistabile non solo dalle grandi città ma anche dai piccoli comuni.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 9 novembre 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° E. Molinari e P. Fenaroli: Ozonuro della trioleina e suoi prodotti di scomposizione — 3° C. Grimaldi: Ricerche sull'essenza di resina (pinolina) — 4° R. Sanfelici: Sulla trasformazione degli indoli in chinoline — 5° R. Sanfelici: Studio chimico sulla maturazione dei formaggi a pasta molle.

Presiede il prof. Gianoli. Aperta la seduta e presentate le domande a socio dei signori prof. Demetrio Helbig di Roma, prof. Giuseppe Plancher di Parma e dott. Carlo Lado di Milano, il presidente ricorda che trent'anni sono il dott. Antonio Biffi, dopo di aver esercito la fabbricazione dei prodotti chimici col comm. Giuseppe Candiani per venti anni nell'antica basilica di S. Vincenzo in Prato, fondava lo stabilimento di via Savona, divenuto uno dei più importanti per la produzione del solfato di rame e degli acidi minerali. Enumerando le benemerenze che il dott. Biffi si è acquistato come valoroso industriale e benefico cittadino, il prof. Gianoli crede di interpretare il pensiero di coloro che sanno valutare le difficoltà in cui si è svolta l'industria chimica italiana, proponendo che le felicitazioni e gli auguri all'egregio collega siano concretate in una pergamena che ricordi il mezzo secolo di intelligente attività industriale che egli ha compiuto. L'omaggio proposto è anche un doveroso tributo a quella Scuola popolare di chimica fondata dal Kramer intorno alla metà del secolo scorso presso la Società d'incoraggiamento d'arti e mestieri, della quale il Biffi fu uno dei primi e più valenti allievi. Coll'approvazione unanime dei soci intervenuti, il presidente afferma che i cinquant'anni di attività dedicata al progresso dell'industria chimica non hanno scosso nel dott. Biffi il culto per gli studi scientifici da lui costantemente sussidiati, nè scemato l'entusiasmo per la sua industria e l'affetto al nostro sodalizio. I professori Menozzi e Molinari si associano con parole di elogio alla proposta del presidente.

In seguito viene data comunicazione dei caratteri chimici e fisici degli olii destinati alla alimentazione dei motori a combustione interna,

stabiliti dal Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, e pei quali il Governo sembra disposto a concedere l'importazione a L. 2 alla tonnellata in relazione al voto espresso dalla Società chimica nella seduta del 6 aprile. Questi caratteri sarebbero:

a) colore nerastro:

b) peso specifico a 15° non inferiore a 0,910;

c) punto d'infiammabilità (determinato coll'apparecchio Martens-Pensky) non inferiore a 150° C.;

d) contenuto in prodotti distillanti sino a 310° C. non più dal 10 °/₀ (in volume);

e) contenuto in materie catramose e peciose precipitabili con l'acido solforico concentrato non meno del 15 °/₀.

Il presidente, considerato che questi requisiti non sono egualmente bene accolti da diversi industriali, crede opportuno proporre al Ministero l'invio di nuovi campioni per meglio definire la questione e ottenere la concessione di una maggiore fluidità.

Terminate le comunicazioni della presidenza, il prof. Molinari espone i risultati delle sue ricerche fatte in collaborazione del dottor Fenaroli sull'ozonuro della trioleina e suoi prodotti di scomposizione.

Il dott. Sanfelici ritira il suo lavoro sugli indoli e fa una rassegna delle attuali cognizioni sulla maturazione dei formaggi a pasta molle, tipo quartirolo e crescenza, comunicando i risultati delle sue esperienze istituite alla Stazione di caseificio di Lodi.

In assenza del dott. Grimaldi, la nota sull'essenza di resina viene riassunta dal presidente.

Infine, ricorrendo il 40° anno di fondazione della " Deutsche Chemische Gesellschaft " di Berlino, su proposta del prof. Plancher, si approva l'invio di un telegramma di augurio.

Seduta del 23 novembre 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° Luigi Gabba: Il problema dell'insegnamento chimico-tecnologico — 3° E. Gianoli: Sul modo di comportarsi della seta nelle operazioni tintorie.

Presidenza del prof. Gianoli. Sono proclamati soci il dott. Helbig, il prof. Plancher e il dott. Lado, le cui domande vennero presentate nella precedente seduta.

Il presidente richiama l'attenzione sopra una nuova disposizione emanata recentemente dal Governo riguardo al regime delle caldaie e dei recipienti a vapore, entrata in vigore col 1° ottobre e che estende la sorveglianza a tutti i recipienti nei quali si produce del vapore sotto pressione, qualunque sia la loro capacità. Benchè il Ministro di agricoltura, industria e commercio siasi riservata la facoltà di esonerare, caso per caso, dalla vigilanza quei recipienti che per semplicità di costruzione, o per le dimensioni, saranno riconosciuti esenti da pericoli, la concessione non potrà essere fatta se non in seguito ad

avviso di un perito e su parere favorevole degli ingegneri delle miniere.

Poichè alla denunzia ed alle conseguenti visite d'ufficio non possono sottrarsi neppure i piccoli autoclavi dei laboratori chimici e quelli per le disinfezioni, che hanno capacità di pochi litri, pei quali non era certamente intenzione del legislatore di assimilarli agli autoclavi industriali, le Associazioni fra gli utenti caldaie a vapore, che fino dallo scorso anno avevano avuto cognizione delle intenzioni del Ministro, proposero che venissero senz'altro esonerati dalla sorveglianza i recipienti della capacità complessiva di non oltre 25 litri a qualunque pressione essi funzionassero. Ma il Governo non ha creduto di tener conto delle ragioni che giustificavano questa esclusione ed è perciò che per evitare l'ammenda di L. 300 per la mancata denunzia, e le responsabilità che derivano nel caso di accidente, la Presidenza ha creduto di rendere avvertiti i soci e di far opera presso le Associazioni fra utenti caldaie a vapore, affinchè i piccoli autoclavi siano compresi nell'art. 59 del Regolamento 17 agosto p. p. che determina quelli non soggetti a sorveglianza.

Dopo le assicurazioni date dal presidente che attive pratiche erano state avviate dall'ingegnere capo dell'Associazione di Milano, i soci affidano al presidente l'incarico di inviare, ove occorra, apposito Memoriale.

Ha in seguito la parola il prof. Gabba, il quale, con larga copia di dati e di considerazioni intrattiene i soci sull'insegnamento chimico-tecnologico facendo rilevare in ispecie l'assetto che si dovrebbe dare alla sezione per gli ingegneri chimici presso l'Istituto tecnico superiore di Milano.

Il prof. Molinari espresse l'avviso che l'educazione tecnica dei giovani debba essere insegnata coll'esercizio di piccole officine annesse alle scuole, sull'esempio di ciò che si è fatto a Manchester. Pur riconoscendo la utilità di queste proposte, l'assemblea, dopo osservazioni di Ceccarelli, Menozzi, Cederna e Carrara votò il seguente ordine del giorno, che ebbe già l'approvazione dei chimici intervenuti al Congresso della Società italiana per il progresso delle scienze tenutosi a Parma nel settembre scorso:

" La Società chimica di Milano, udita la lettura del socio professore Luigi Gabba sull'insegnamento superiore chimico tecnologico, convinta della necessità urgente di provvedere seriamente, nell'interesse dell'industria nazionale, all'organizzazione di tale insegnamento, mentre approva ed incoraggia l'iniziativa presa in questo indirizzo dal R. Istituto tecnico superiore di Milano, esprime il voto che la creazione della Scuola per gli ingegneri chimici presso il detto Regio Istituto superiore di Milano possa avere la più sollecita e completa attuazione e spera che il Governo vorrà subito por mano all'esaudimento di questo voto, che è in istretto rapporto col progresso della industria italiana. "

Comunicazioni originali

SOPRA UN NUOVO REGIME NEI FORNI PER LA COTTURA DELLA CALCE

Memoria dell'ing. **Federico Carini**
presentata nella seduta del 18 maggio 1907

Raramente è dato di trovare nei trattati di tecnologia studiato in modo completo il problema della condotta del fuoco e fino a pochi anni or sono l'espressione di temperatura teorica di combustione era considerata come una cosa assolutamente astratta.

Le determinazioni della capacità calorifica ad alte temperature dei principali gas e vapori, eseguite da Mallard e Lechatellier, hanno permesso di correggere gli errori che si incontravano estendendo oltre i 100° i valori determinati dal Regnault e porgono modo di valutare con sufficiente approssimazione le temperature che si raggiungono, quando si conosca la quantità relativa di aria o di gas inerti impiegati nella combustione rispetto al peso del combustibile. È perciò possibile di calcolare in base all'analisi dei prodotti combusti la temperatura massima che può essere raggiunta nella combustione e le variazioni che una sottrazione od aggiunta di calore apporta all'altezza pirometrica.

In via normale si suole operare la combustione del carbone con un eccesso di aria, reso necessario perchè nessuna parte delle sostanze comburenti sfugga alla combustione. Questo eccesso di aria diluisce i prodotti della combustione e ne aumenta il *peso ridotto in acqua*. La quantità di calore svolta dall'unità di peso del combustibile essendo fissa, ne consegue che, se questo calore deve essere impegnato a riscaldare una grande massa, la

temperatura alla quale questa sarà portata sarà tanto minore quanto più grande è il suo *peso in acqua*.

Raramente avviene però nella pratica che la combustione si compia completa innanzi che venga sottratta una parte del calore svolto, vuoi per l'irradiazione attraverso le pareti, vuoi perchè la combustione avviene a contatto del materiale che si vuole riscaldare. In questi casi la temperatura calcolata addita quella massima raggiungibile.

Si suole approfittare della lentezza della combustione per portare il calore lontano dal focolaio nel riscaldamento di grandi ambienti.

Sotto questo punto di vista possiamo dividere i forni in due categorie, secondo che il riscaldamento delle sostanze avviene in modo diretto e cioè la combustione trovasi in diretto contatto colla merce, oppure il calore è sviluppato in un ambiente distinto ed il calore è trasportato dai gas caldi.

Esempio interessante delle due categorie ci è fornito dai forni da calce.

Il problema della cottura della calce presenta delle difficoltà dipendenti dai limiti di temperatura entro i quali avviene la decomposizione del calcare. Questa comincia a 600° e può ritenersi completa a 900°. Un riscaldamento a temperatura superiore specie nei calcari impuri provoca la fusione della calce e distrugge i rivestimenti delle pareti.

Il tipo di forni comunemente adottato dalle fabbriche di soda per produrre la calce e utilizzare l'acido carbonico è quello a tino di forma pressochè cilindrica, nel quale il calcare è caricato insieme al combustibile dall'alto del forno, mentre la calce cotta è scaricata dal basso. L'aria entra attraverso la calce, si scalda a spese del calore da questa trattenuto, quindi incontrando il combustibile lo abbrucia sviluppando il calore destinato alla dissociazione dei calcare e prima di abbandonare il forno attraversa uno strato di calcare, riscaldandolo e preparandolo per la successiva cottura.

Questi forni hanno un rendimento molto alto, come in genere tutti i forni a tino, ma presentano l'inconveniente che le ceneri del combustibile si mescolano al materiale cotto.

Laddove si deve produrre della calce più pura, si rende necessario di operare la combustione in un focolaio separato, epperò il forno assume le caratteristiche della seconda categoria.

Il rendimento di questo secondo tipo è spesso inferiore alla metà di quello precedente ed il consumo di combustibile, che

nei forni a tino è di circa kg. 16 per 100 kg. di calce prodotta, raggiunge i 30 e 37 nei forni a focolaio separato quando si tratti di carbonato di calcio puro.

L'ing. Byron Elfred, in una recente memoria apparsa nel Giornale Franklin Institut di Filadelfia [1], pubblicò alcune esperienze da lui istituite allo scopo di rendere più economica la cottura della calce nei forni con focolare separato ed i risultati ai quali è giunto sono davvero sorprendenti.

Non istarò a riportare tutte le considerazioni da lui esposte per spiegare i risultati ottenuti, anche perchè talune di esse non sono rigorosamente scientifiche.

Avendo con ragione attribuito la forte perdita di calore al maggior volume di gas combusti che sfuggono al camino, l'Elfred cominciò a provare a ridurre la quantità di aria per kg. di combustibile ed i risultati, come del resto erano a prevedersi, furono disastrosi. La temperatura misurata con assaggi pirometrici nel focolaio raggiunse 3000° Fh. (ossia 1649° C.) e le porzioni di calce più vicine al focolaio si fusero e rovinarono il rivestimento.

Volendo imitare le condizioni che si hanno nei forni alimentati colla legna, egli cercò di allungare le fiamme e più precisamento di diminuire la velocità della combustione applicando il concetto già attuato dal compianto ing. Palamede Guzzi nel 1886 [2] per riscaldare un forno a cofano riempito di marmitte di colcotar. Il principio consiste nel richiamare una parte dei gas che escono dal camino e lanciarli nel focolaio insieme all'aria occorrente alla combustione. L'effetto di tale spediente è molto complesso e forse non ne è stata ancora bene compresa la portata, come già fece osservare il prof. Gianoli.

La quantità di calore che i gas richiamati rimettono nel ciclo è relativamente piccola e sotto questo aspetto esso non potrebbe competere coi sistemi di ricuperazione semplice o multipla, nei quali si riscalda l'aria secondaria sola, l'aria primaria e la secondaria, infine l'aria primaria, la secondaria ed il gas.

L'efficacia sua consiste nel fatto che permette di gasificare il combustibile, diluendo i prodotti in modo da rallentare la velocità di combustione, ciò che permette di distribuire le fiamme su un lungo percorso. Si presta quindi in modo speciale nelle cotture nelle quali si richiede una temperatura non troppo alta distribuita uniformemente in grandi ambienti.

Poche sono le applicazioni che tale principio ha avuto, se

---

(1) *Journal of the Franklin Institut Philadelphia*, settembre 1906, pag. 201.
(2) *L'Industria*, 1887, pag. 126.

si escludono gli accenni di Biedermann e Harvey per la preparazione dell'acciaio e qualche applicazione del Siemens.

L'esempio dei risultati ottenuti dall'ing. Elfred, che mi proverò di chiarire, spero saranno di sprone agli studiosi per ulteriori indagini.

Secondo l'Elfred, il consumo di carbone per barile di calce a focolaio esterno dedotto dalle medie d'esercizio di un anno col forno ordinario era stato di libbre 73,4, pari cioè a kg. 36,700 per kg. 100 di calce.

Le esperienze eseguite coll'adozione del richiamo dei gas dal camino durante una settimana ridussero il consumo a libbre 33,46, ossia a kg. 16,73 per kg. 100, consumo pressochè uguale a quello che si ha nei forni a tino caricati alla rinfusa.

Ecco come egli descrive il procedimento: Una tubazione mette in comunicazione la presa dei gas col ceneraio, in essa è interposto un ventilatore con una valvola che regola l'ammissione; un apposito tubo scarica l'eccesso ed infine una valvola provvede a lasciarvi entrare l'aria necessaria alla miscela.

La miscela di aria e gas combusti è regolata in modo di avere la seguente composizione:

CO_2	10,-	volumi %
O	14,6	„ „
N	65,4	„ „

***

Per renderci conto dell'andamento della cottura studiamo separatamente i tre casi distinti accennati.

1° Forno a tino con caricamento alla rinfusa.

2° Forno a focolare separato con diluizione con aria.

3° Forno con rigenerazione del calore.

I. — Il prof. F. Fischer [1] riporta come analisi volumetrica media dei gas uscenti dai forni da calce delle fabbriche di soda i dati seguenti:

$$CO_2 = 33,5\ \%$$
$$O = 1,5\ „$$
$$N = 65,-\ „$$

[1] Prof. FERDINANDO FISCHER. *Manuel pour l'essai des combustibles*, pag. 228.

Se supponiamo che l'arso impiegato avesse avuto la composizione percentuale:

C	88,4 =	mol. gr.	73,6
S	1,6 =	„	0,5
H	1,9 =	„	9,5
N	1,6 =	„	1,1
O	2,- =	„	1,2
Ceneri	4,5 =	„	—

ed il suo potere calorifico sia di cal. 6500 e teniamo conto che l'ossidazione delle ceneri abbia impegnato 5,25 molecole-grammi di ossigeno, come si ricava da numerose analisi dei gas combusti [1], si ha che per la combustione di 1 kg. di arso saranno occorsi 398,55 mol.-gr. di aria e precisamente:

O_2 per i componenti del carb. $= 73,6 + 0,5 + 4,75 - 1.2 =$ 77,65
per le ceneri 5,25
N_2 corrispondente $82.90 \frac{79,2}{20,8}$ . . . . = 315,65
Totale aria mol.-gr. 398,55

I gas della combustione colla quantità teoricamente necessaria di aria sarebbero:

$$CO_2 + SO_2 = 74,1$$
$$H_2O \ . \ . = 9,5$$
$$N_2 \ . \ . \ . = 315,65$$

Se dai 65 volumi di azoto dell'analisi più sopra riportata del Fischer leviamo i 5,71 volumi che accompagnano gli 1,5 di ossigeno nell'aria in eccesso, abbiamo che l'azoto corrispondente alla combustione senza eccesso di aria sarebbe 59,3 volumi. Ad esso corrispondono:

$$59,3 \ \frac{74,1}{313,65} = 13\ 92 \text{ volumi di } CO_2$$

i restanti 19,58 proverrebbero dalla decomposizione del calcare.
Per ogni kg. di arso si svolgono quindi:

$$\frac{74.1}{13,92} \times 19,58 = \text{mol.-gr. } 104,23 \ CO_2$$

[1] L'azoto per ogni kg. di carbone supera generalmente di 20 molecole la quantità corrispondente all'ossigeno presente nei gas.

e siccome ad ogni kg. di calce prodotta corrispondono kg. 0,745 di CO_2 = mol.-gr. 16,93, per ogni kg. di combustibile si producono:

$$\frac{104,23}{16,93} = \text{kg. } 6,156$$

e per 100 kg. di calce si consumano 16,240 di combustibile. Questo dato corrisponde ai consumi indicati da diversi autori [1].

Possiamo colla scorta dei dati riportati dal Gauthier stabilire il bilancio termico del forno. La quantità di calore necessario per decomporre una molecola di $CaCO_3$ in CaO e CO_2 è di cal. 42.490, quindi per 100 kg. di CaO prodotto (supposto puro) occorrono cal. 75.632.

	Per 100 kg. di calce	Per kg. di combustib.	°/. del calore prodotto
Cal. rimaste nella calce uscente a 40°: 100 × 0,236 × 40 = . .	944	58	0,89
Cal. necessarie alla decomposizione	75.632	4.660	71,65
Calorie perdute attraverso le pareti	4.200	258	3,99
Per differenza: calore rimasto nei gas	24.784	1.525	23,47
Totale calore svolto 16.240 × 6500 = ... cal.	105.560	6.501	100,—

I gas che escono dal camino, se riscaldati da 0° a 300° o da 0° a 400° richiederebbero:

			A 300°	A 400°
CO_2 = 64,1 + 104.2 .	= 178,3		515,57	713,20
H_2O	= 9.5		25.52	35,12
Aria in eccesso (1.5+5,7 74,1 / 13,92)	= 38,3	353,9	743.90	1000,47
		Totale . .	1283,99	1748,79

Quando si comunicasse loro cal. 1525, si avrebbe per interpolazione:

$$300 + \frac{241}{464,8}\,100 = 352°$$

temperatura di gas all'uscita al camino.

	Per kg. di carbone	
$CO_2 + SO_2$ . . . =	74,1	17,3
H_2O . . . . . . =	9,5	2,2
N_2 = 315,6 + 30,3 =	345,9	80,8
O_2 . . . . =	7,96	1,9

---

(1) Gauthier, *La fabrication de la soude*, pag. 40.

Qualora la combustione avvenisse in queste condizioni con aria fredda in un ambiente separato e senza perdite per raffreddamento, la temperatura sarebbe:

	A 1600°	A 1700°
74,1	1712,-	1865,6
9,5	193,4	210,2
353,9	4409,6	4721,4
	6315,-	6817,2

$$1600 + \frac{6500 - 6315}{502,2} 100 = 1637^\circ.$$

Ma come vedremo, l'aria arriva sul carbone già riscaldata a spese del calore della calce, apportando alla combustione altre cal. 958,8 che aumentano di circa altri

$$100 \frac{958,8}{502,2} = 190^\circ.$$

La temperatura teorica di combustione sarebbe:

$$1637 + 190 = 1827^\circ.$$

Vediamo quale sia in pratica l'andamento della combustione.

Le determinazioni delle tensioni di dissociazione dell'acido carbonico dal carbonato di calcio indicano che la temperatura alla quale deve essere scaldato il calcare perchè nell'ambiente contenente 33,5 % di CO_2 possa decomporsi debba essere 740°.

$$P\ (co_2)\ 760\ mm. \times \frac{33.5}{100} = 254,6\ mm.$$

temperatura corrispondente a 255 mm. = 740° C.

Siccome parte della decomposizione avviene in seno a gas più povero di CO_2 potremo ammettere come temp. media 700°.

Consideriamo il forno diviso in quattro zone dal basso all'alto:

a) L'aria fredda arriva sulla calce e si scalda sottraendo il calore da questa posseduto. La quantità di calore ceduto sarà per kg. di arso:

$$kg.\ 6,156 \times 0,236 \times (700 - 40) = cal.\ 958,86$$

l'aria essendo 398,55 + 38,3 = 436,8 mol. gr. si riscalderà di cal. 2,195 per molecola e cioè a 314°.

b) L'aria incontra le ultime traccie di carbone, le abbrucia aumentando la propria temperatura sino a 700°, prima che il materiale possa sottrarre calore perchè già completamente decomposto e avendo conservato tale temperatura.

Vediamo quanta parte di combustibile si consuma in questa zona:

I gas prodotti dalla combustione di 1 kg. di carbone che abbrucia in questa zona colla quantità teoricamente necessaria di aria, per essere scaldati da 0° a 700° richiedono:

$$\begin{array}{lrcr} \text{mol.} & 74{,}1 \times 7{,}767 & = & 575{,}53 \\ " & 9{,}5 \times 7{,}079 & = & 67{,}25 \\ " & 315{,}6 \times 5{,}073 & = & 1601{,}03 \\ \hline & & \text{cal.} & 2243{,}81 \end{array}$$

e per x kg. di carbone calorie 2243,81 x.

Il calore svolto è $x \times 6500°$, quindi restano $x \times$ cal. 4256,19 che servono a riscaldare da 314 a 700 l'aria in eccesso.

Questa sarà $\frac{4256{,}19}{5{,}073 - 2{,}195}\, x = 1479$ e aggiungendovi quella occorsa nella combustione teorica 398 x, si hanno $x \times 1877$ mol.-gr.

Essendo 436,8 mol.-gr. l'aria che occorre per la combustione di ogni kg. del carbone, si ha che nella zona *b)* per portare l'aria alla temperatura di 700° si bruciano $\frac{436{,}8}{1877} =$ kg. 0,233 per ogni kg. di arso impiegato.

c) Nella terza zona avviene la decomposizione del calcare. Il calore viene assorbito mano mano che si svolge; infatti, se confrontiamo fra loro il calore svolto dai rimanenti kg. 0,767 di carbone:

$$0{,}758 \times 6500 = \text{cal. } 4985{,}50$$

e quello richiesto dallo svolgimento del CO_2

$$\frac{75632}{100} \times 6{,}156 = 4655{,}90$$

si ha una differenza in più di cal. 329,6.

Ora la perdita complessiva attraverso le pareti per kg. di combustibilie è:

$$\frac{4200}{100} \times 6{,}156 = \text{cal. } 258{,}55.$$

Se poniamo che $^3/_4$ di questa perdita = cal. 193,9 si verifichi nelle tre zone *a) b) c)*, i gas che escono dalla zona di cot-

tura avranno una temperatura maggiore che nell'entrata, corrispondentemente alle 329,6 — 193,9 = 135,7 calorie in più sviluppate.

I gas alla fine della cottura	CO_2	178,3	1384,83	1637,50
	H_2O	9,5	67,25	79,06
	Gas	353,9	1795,33	2068,90
riscaldati da 0° a 700° assorbirebbero . . .			3247,43	
e da 0° a 800°				3785,46

Le cal. 135,7 assorbite al di là di 700° portano un aumento di temperatura di $100 \frac{135,7}{538,03}$ = cal. 39,6.

d) Nella zona superiore i gas si raffreddano da 739°,5 a 362°, riscaldando il calcare. Il calore ceduto per ogni kg. di combustibile è:

$$3247,43 + 135,7 - 1525 = \text{cal. } 1858,13$$

dalle quali bisogna sottrarre 64,6 per le perdite attraverso le pareti; restano cal. 1793,5.

Il calcare corrispondente a kg. 6,159 di calce è:

$$6,156 \times 1,7857 = \text{kg. } 10,993$$

che per essere scaldato a 700° richiederebbe:

$$10,993 \times 0,236 \times 700 = \text{cal. } 1817.$$

Si vede quindi che adoperando la quantità opportuna di combustibile per rispetto al calcare e regolando la corrente di aria in modo che la combustione avvenga ad un'altezza tale nel forno da permettere che i gas che escono abbiano tempo di cedere la dovuta quantità del loro calore al nuovo materiale, d'altra parte l'aria d'alimentazione abbia la possibilità di sottrarre la dovuta parte del calore della calce, la temperatura nel forno non supererà il limite critico di 700° a 740° se non di quel tanto che occorre perchè tra i gas ed il materiale avvenga il dovuto scambio di calore.

II. — Vediamo come procede la cottura nei forni comuni a focolaio separato.

***

L'ing. Elfred indica come analisi media dei prodotti uscenti dal focolaio 6 % di CO_2 ed un consumo di kg. 36,700 di combustibile per kg. 100 di calce prodotta.

Nella cottura ha impiegato un carbone a lunga fiamma e in mancanza di dati assumiamo la composizione dei tipi di Scozia:

C	= 67,54	mol,-gr.	56,28
H_2	= 4,52	„	22,60
N_2	= 1,—	„	—,35
O_2	= 10,34	„	3,23
Umidità . . .	= 11,50	„	6,39
Ceneri	— 5,10	„	—,—

Se si abbrucia 1 kg. di questo carbone colla quantità teoricamente necessaria di aria si ottengono mol.-gr.:

56,28 CO_2
28,99 H_2O
266,80 N_2

e affinchè il CO_2 rappresenti il 6 % della miscela a vapor di acqua condensato, bisogna impiegare 614,92 mol. di aria in eccesso.

Il calore richiesto per portare a		900°	o 1000°
I gas uscenti dal focolaio	56,28 CO_2 . .	600,23	687,80
	28,59 H_2O .	279,—	318,40
	881,72 gas . .	5846,68	6548,53
sarebbe:		6725,91	7554,73

Ora, il potere calorifico calcolato colla formola del Goutal è 6747, quindi la temperatura teorica della combustione sarebbe:

$$900 + \frac{21,09}{828,82} = 903°.$$

Stabiliamo il bilancio termico per 100 kg. di calce prodotta e riduciamo i dati per kg. di carbone e per 100 del calore sviluppato, nella supposizione che non si ricuperi il calore contenuto nella calce.

	Per 100 kg. di calce	Per 1 kg. di carbone	% del calore svolto
Cal. rimaste nella calce a 700° $100 \times 0,236 \times 700$ . . . =	16,520	452	6,67
Richieste dalla decomposizione	75,632	2061	30,54
Perdute attraverso le pareti .	6,000	163	2,42
Per differenza: calorie nei gas al camino	149,463	4072	60,36
Calore svolto $36,700 \times 6747$.	247,615	6747	—

Ogni kg. di carbone bruciato produce kg. 2,725 $\left(\frac{100}{36,7}\right)$ di calce, svolgendo kg. 2,030 di $CO_2 = 46,2$ mol.-gr. che sono accompagnate da Aq mol.-gr. 1,4.

Calcoliamo le calorie necessarie per riscaldare i gas del camino:

	A 500°	A 600°
$CO_2 = 46,2 + 56,28 = 102,48$ . . .	531,25	660,38
$H_2O = 1,4 + 28,99 = 30,39$ . . .	144,93	179,12
Gas . . . . 881,72 . . .	3142,75	3801,97
	3818,63	4641,47

Alle cal. 4072 corrisponde una temperatura di:

$$500 + 100\,\frac{253,37}{822,84} = 531^\circ$$

dei gas all'uscita del forno.

Vediamo se questa temperatura possa essere diminuita. La pressione di CO_2 a 10,4 % in volume sarebbe di circa 79 mm. di mercurio, per cui la temperatura di decomposizione sarebbe 630° circa.

Il calore che il calcare può assorbire per scaldarsi da 0 ÷ 630° sarà:

$$4,755 \times 0,236 \times 630 = \text{cal. } 664,1$$

ed aggiungendo il calore eventualmente perduto attraverso le pareti nella zona di preriscaldamento:

$$\frac{1}{4}\,6000\,\frac{2,750}{100} = \text{cal. } 40,8$$

saranno in totale cal. 704,9 che i gas possono cedere. Essi posseggono all'uscita calorie 4072, all'entrata nella quarta zona calorie 4777.

Le calorie di riscaldamento a 600° sono 4641,47, quelle a 700° sono:

$$\begin{aligned} 102,48 \times 7,767 &= 796,11 \\ 30,39 \times 7,069 &= 215,20 \\ 881,7 \times 5,073 &= 4472,86 \\ \hline & 5484,17 \end{aligned}$$

la temperatura corrispondente alle cal. 4777 sarebbe:

$$600 + \frac{135,53}{842,70} = 616^\circ.$$

Ne viene che col quantitativo di calcare che si cuoce non si possono raffreddare i gas più di 85° (= 616 — 531) perchè con maggiore quantità di calore ceduto si porterebbe il calcare ad una temperatura superiore a quella dei gas stessi.

La temperatura più elevata all'uscita e specialmente la proporzione notevolmente maggiore di aria impiegata por ogni kg. di combustibile, spiegano il basso rendimento dei forni a focolaio separato.

III. — Vediamo che cosa succede in un forno a focolaio separato quando si impieghi invece di aria una miscela di aria e gas combusti contenente 10 % di CO_2. L'Elfred determinò il consumo per 10 kg. di calce a kg. 16,730 di carbone. L'analisi della miscela d'alimentazione era:

CO_2	10,0	volumi %
O_2	14,6	" "
N	75,4	" "

Per ogni kg. di carbone si ottengono kg. 5,977 di calce e si svolgono:

kg. 4,453 CO_2 = mol.-gr. 101,2
" 0,053 H_2O = " 2,98

quindi supponendo il carbone uguale a quello dell'esempio precedente, al camino si avrà:

$$\left.\begin{array}{l} CO_2 = 56{,}28 + 101{,}2 = 156{,}48 \\ H_2O = 28{,}99 + 2{,}98 = 31{,}97 \\ N_2 \ldots\ldots\ldots = 266{,}80 \end{array}\right\} \text{e per} \left\{\begin{array}{l} 10 \quad CO_2 \\ 2{,}04 \\ 17{,}- \end{array}\right.$$

Per ottenere la miscela occorre dunque a 27 di gas aggiungere 73 di aria. Ora ogni kg. di carbone, per la sua combustione richiede mol. 342,58 di aria; a queste si aggiungono

$$\frac{27}{73} \times \text{mol. } 342{,}58 = \text{mol. } 125.06$$

di gas richiamati, i quali contengono:

46,2 CO_2 78,8 N_2 9,4 H_2O

Se si suppone di non dare eccesso di aria, all'uscita del focoiaio per ogni kg. di combustibile (se la combustione fosse già avvenuta) si avrebbero:

	A 1400°	A 1500°	A 1600°
CO_2 = 56,28 + 46,2 = 102,48	1965,56	2162.84	2367,70
H_2O = 28,99 + 9,4 = 38,39	652,46	715.79	781,30
N_2 = 266,80 + 78,8 = 345,60	3710,02	4005,85	4306,17
Che scald. a 1400°-1500°-1600° assorbono	6328,04	6884,48	7455,17

Il calore che svolge un kg. di carbone è 6747; a questo dovrebbesi aggiungere il calore portato dal gas caldi richiamati. Sia 200° la loro temperatura, il calore apportato sarà:

$$\begin{aligned} 46{,}2 \times 1{,}852 &= 85{,}56 \\ 9{,}4 \times 1{,}733 &= 16{,}29 \\ 78{,}8 \times 1{,}395 &= 109{,}93 \\ \hline & \quad 211{,}78 \end{aligned}$$

La temperatura teorica di combustione sarebbe:

$$1500 + 100 \frac{6747 + 211{,}71 - 6884{,}41}{570{,}69} = 1515^\circ$$

Se si inietta nel focolaio una quantità minore di aria in modo da farlo funzionare da gasogeno e la rimanente si fa passare attraverso alla calce, si possono regolare le cose in modo che la temperatura del focolaio non superi i 700° e la combustione completa avvenga in contatto colla calce. Qualora l'aria impiegata sia uguale o di poco alla quantità teorica, avremo una combustione lenta, inquantochè la velocità di combinazione fra l'ossigeno e le parti combustibili potendosi ritenere proporzionale al prodotto delle concentrazioni, queste essendo molto piccole in causa dell'avvenuta diluizione, sarà molto piccola.

Supponiamo che la quantità di aria impiegata totale sia uguale a quella teorica e vediamo quanto di essa dobbiamo lanciare nel focolaio e quanta può farsi passare attraverso alla calce.

Supponiamo dapprima che soltanto l'acqua sia ridotta ad H_2.

Un kg. di carbone abbruciando svolge		cal.	6747
Ora le 56,28 mol. di CO_2 svolgerebbero	$56{,}23 \times 96{,}6 =$	„	5473
e le 28,99 „ H_2 „	$28{,}99 \times 69{,}- =$	„	2000
Sono quindi richieste per la gasificazione		„	726

Quando tutta l'acqua che sarebbe contenuta nella miscela all'uscita dal focolaio fossa ridotta, i gas sarebbero:

$$\left.\begin{aligned} 56{,}28 + 46.2 &= 102{,}48\ CO_2 \\ 28{,}99 + 9{,}4 &= 38{,}39\ H_2 \\ 345{,}65 - \frac{79{,}2}{20{,}8}\, 19{,}19 &= 272{,}53\ N_2 \end{aligned}\right\} \begin{matrix}\text{che} \\ \text{a } 700^\circ \\ \text{contengono}\end{matrix} \left\{\begin{aligned} 795{,}96&\ \text{cal.} \\ 1577{,}29& \\ \hline 2373{,}25& \end{aligned}\right.$$

Il calore svolto sarebbe:

$$\begin{aligned} 56{,}28 \times 97{,}6 \ldots\ldots\ldots &= 5473{,}- \\ \text{Gasificazione del combustibile} \ldots & 726{,}- \\ \text{Riduzione di } 9{,}4 \text{ Aq} \ldots\ldots &= 648{,}- \\ \hline & 4098{,}4 \end{aligned}$$

Sarebbero quindi svolte in più	cal. 1725,15
alle quali si devono aggiungere le	„ 211,78
apportate dai gas caldi richiamati . . . . Totale	cal. 1936,93

che possono servire a ridurre parte del CO_2.

Ogni molecola di CO_2 ridotta a CO richiede . . .	cal. 68,2
e nella miscela ad una mol. di CO_2 che a 700° avrebbe	„ 7,767
accompagnata da 1,903 di N_2 . . . . +	„ 9,654
si sostituisce 1 mol. di CO che contiene . . . . --	„ 5,073
complessivamente	cal. 12,348

Quindi ogni mol di CO_2 ridotta sottrae:

$$68{,}2 - 12{,}348 = \text{cal. } 55{,}85$$

Possiamo quindi ridurre:

$$\frac{1936{,}93}{55{,}85} = \text{mol. } 34{,}7 \text{ di } CO_2$$

per cui i gas del focolaio saranno:

$102{,}48 - 34{,}7 =$	67,78 CO_2	cal.	526,45
	34,7 CO		
	38,37 N_2	„	1418,77
$345{,}6 - \frac{79{,}2}{20{,}8}(19{,}19 + 17{,}35)$ . . .	= 207,60 N_2		
che scaldati a 700° richiedono		cal.	1945,22

Come verifica il calore svolto sarebbe:

	6747 + 211 . . . =		cal.	6958,-
PC dei gas	34,7 × 68,2	2366,54		
	38,37 + 69,-	2647,53	„	5014.07
	Rimangono . . .		cal.	1944,—

L'aria secondaria che può attraversare la calce sarebbe:

$$(19{,}19 + 17{,}35)\,\frac{100}{20{,}8} = 175{,}62 \text{ mol.-gr.}$$

che per essere portata a 700° richiede 175,62 × 5,073 = cal. 890,92.

La calce cotta kg. 5,977 × 0,236 = 1,415 ridotta in acqua si raffredderebbe da 700° a:

$$700 - \frac{890{,}92}{1{,}415} = 70°.$$

Possiamo stabilire il bilancio termico:

	Per 100 kg. di calce	Per 1 kg. di carbone	%del calore svolto
Calore rimasto nella calce . .	1652	99	1,4
Occorso per la reazione . . .	75630	4521	67,17
Disperdimento pareti	6000	358	5,31
Rimasto nei gas	33138	1980	29,3
Calore svolto	112877	6747	100,-
„ ricuperato	3543	212	3,1

La temperatura d'uscita dei gas al camino sarà:

		400°	500°
CO_2	102,48 + 101,2 = 203,7	814,8	1055,9
H_2O	38,38 + 2,98 = 41,4	153,-	197,3
N_2	345,6	947,-	1231,7
		1944,8	2484,9

$$T. = 400 + 100 \frac{1680 - 1944,8}{2484,9 - 1944,8} = 406^o.$$

Calcoliamo ora la temperatura degli stessi gas all'uscita della zona di cottura. Il calcare che si scalda a spese del gas assorbe per raggiungere i 730°:

$5,977 \times 1,785 \times 0,236 \times 730 =$ cal. 1839,6

Il disperdimento attraverso le pareti . . . . „ 64

In totale il calore ceduto dai gas . . . . cal. 1903,6

Le calorie di riscaldamento dei gas a 700° e 800° sono:

CO_2	= 203,7	1581	1870
H_2O	= 41,4	293	345
N_2	= 345,6	1754	2019
		3628	4234

La temperatura dei gas è quindi:

$$700 + 100 \frac{1903,6 + 1980 - 3628}{4234 - 3628} = 730^o.$$

Il regime ottenuto da Elfred è quindi identico a quello nel forno a tino ed anche il consumo di combustibile è pressochè uguale.

In base ai calcoli suesposti, appare che, pur essendo piccola la quantità di calore (3 %) che si riutilizza col richiamare il fumo,

è per contro notevole la minor perdita di calore asportato dal fumo e maggiore la utilizzazione del calore contenuto nelle fiamme. Il calore che si sottrae nel focolaio per operare la riduzione a CO e H_2 è ridonato sotto forma di gas combustibile, col vantaggio di poter avere una combustione graduale dovuta alla diluizione che l'ossigeno subisce nei gas inerti.

OZONURO DELLA TRIOLEINA E SUOI PRODOTTI DI SCOMPOSIZIONE.

Nota di **E. Molinari** e **P. Fenaroli**

letta nella seduta del 9 novembre 1907.

La trioleina, come prodotto contenente doppi legami alifatici, trattata con ozono lo fissa quantitativamente [1], dando analogamente all'acido oleico un ozonuro dotato di proprietà particolari. La trioleina impiegata (marca Kahlbaum) aveva un numero di iodio perfettamente corrispondente al teorico:

	Trovato	Calcolato per $C_{57}H_{104}O_6$.
Numero di iodio	85,8	86,1

ed anche il *numero d'ozono* [2] corrisponde esattamente all'addizione di nove atomi di ossigeno per una molecola di trioleina (somma cioè un O_3 al posto di ogni I_2). La soluzione di trioleina in esano del petrolio, saturata di O_3, dopo eliminazione del solvente in corrente d'aria calda (50°-55°), dimostrò un aumento di peso di gr. 0,1791 per gr. 1,0885 di trioleina (I) e di gr. 0,0984 per gr. 0,5993 di trioleina (II); da che risulta:

	Trovato	Calcolato per $C_{57}H_{104}O_{15}$ ($3 \times O_3$)	Calcolato [2] per $C_{57}H_{104}O_{18}$ ($3 \times O_4$)
Numero d'ozono I . . .	16,45	16,27	21,72
" " II . . .	16,41		

Da questo trattamento si ottiene una massa di consistenza gelatinosa, quasi fragile, trasparente, gialliccia: per riscalda-

---

(1) MOLINARI e SONCINI, *Annuario della Società Chimica di Milano*, **1905**, XI, 80; **1906**, XII, 26; 81.
E. MOLINARI, Idem, idem, **1907**, fasc. XIII, 116.

(2) P. FENAROLI, *Gazz. Chim. Ital.*, Vol. *36 b*, pag. 297 (1906).

mento diventa più fluida e si decompone infine a 120°-130°. Trattata con etere, benzolo, acetone, cloroformio, esano, alcool, non vi si scioglie subito nemmeno a caldo; lasciata lungo tempo (parecchi giorni) a contatto con etere, la massa dapprima fioccosa si gonfia e diventa più molle, infine si ottiene una specie di soluzione vischiosa, omogenea, che non filtra attraverso alla carta che con grande difficoltà. Questo ozonuro greggio della trioleina, dopo liberato dal solvente, dà all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato		Teorico per $C_{57}H_{104}O_{15}$		Teorico per $C_{57}H_{104}O_{18}$ [1]	
	C %	H %	C %	H %	C %	H %
I	64,14	9,56	66,46	10,20	63,50	9,75
II	64,35	9,40				

I Ozonuro della prova del numero d'ozono.
II Ozonuro lavato tre volte con etere anidro, digeritovi per due ore, filtrato ed essiccato in aria calda.

Più avanti spiegheremo la poca concordanza di questa analisi col teorico.

La grandezza molecolare di questo prodotto non si è potuta determinare direttamente per la sua insolubilità nei varî solventi. Trattato con acqua a caldo vi si decompone parzialmente, impartendo all'acqua debole reazione del solfato di titanio (acqua ossigenata? *vedi avanti*), portato nel reattivo di Schiff (che è straordinariamente sensibile) dà evidente la reazione delle aldeidi. La decomposizione in soluzioni alcaline diluite avviene più rapida che non nell'acqua, come è dimostrato da questa prova. Grammi 5 di ozonuro di trioleina addizionati di cc. 50 di acqua, portati in bagno d'acqua bollente, con refrigerante a ricadere, impartirono allo strato acquoso

dopo 20' un'acidità misurabile in 55 mgr. Na OH
" 30' " " 64 " "
" 40' " " 78 " "

dopo questo tempo furono introdotti nella miscela calda di acqua ed ozonuro mgr. 200 Na OH in soluzione normale: nel termine

[1] Harries, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1906, *343*, pag. 320. *Berichte der deutsch. Chem. Ges.* *38*, 2, 1630 (1905). Questa costituzione data dall'Harries agli ozonuri (cioè addizionamento di O_4 per ogni doppio legame) è in completa contraddizione col nostro numero d'ozono.

di 10 minuti la reazione del miscuglio era di nuovo divenuta acida. Aggiunti ancora mgr. 400 Na OH in soluzione normale, nel termine di 10 minuti la reazione del miscuglio era acida ancora.

Questo ozonuro della trioleina è però, rispetto agli altri ozonuri, abbastanza stabile. Infatti avevamo dapprima tentato una decomposizione completa dell'ozonuro con alcali diluiti, ma si ottennero sempre delle forti quantità di una sostanza non saponificata. Questa, dalle reazioni sue caratteristiche, si mostrò essere ozonuro inalterato e, come si vedrà più oltre dall'analisi, esso è molto più puro del prodotto greggio dal quale si era partiti e perciò ci servimmo di questo processo, per ottenere ozonuro purificato, nel modo seguente: Gr. 5 di ozonuro greggio vennero addizionati di cc. 25-30 di KOH all'1 %, e riscaldati per una mezz'ora a bagnomaria. Al termine di questo tempo si ha un'emulsione assai intima, che si rende, se del caso, marcatamente alcalina con nuove aggiunte di KOH diluita, senza ulteriormente riscaldare. Si estrae la massa con etere e aiutandosi con aggiunte di alcool, senza agitare, si arriva a scindere le forti emulsioni che si formano, simili ad una schiuma quasi solida. Si separa poi la parte acquosa (A) che studiamo più innanzi e si lava lo strato etereo successivamente 8-10 volte con acqua per asportare i saponi formatisi nel trattamento alcalino; si secca poi su Ca Cl_2 fuso. Così le ultime quantità di sapone alcalino rimaste nell'olio, si separano dopo alcune ore, se la soluzione eterea è sufficientemente diluita, sotto forma di fiocchi di sapone di calcio. La soluzione eterea filtrata, evaporata e ripresa con etere anidro, dà ancora dapprima un dealbamento e poi un precipitato di sapone calcare, che si filtra nuovamente e si ripete così il trattamento, fino a che si ottiene un olio che non lascia che tracce inapprezzabili di ceneri. Questo viene privato di tutto l'etere che mantiene tenacemente fissato, mediante riscaldamento per 20-30 minuti in stufa ad acqua e nel vuoto, in presenza di grasso o paraffina. L'olio così ottenuto è molto consistente, quasi gelatinoso, si scioglie bene in etere, acido acetico, benzolo, cloroformio e, riscaldato a 136°, comincia a decomporsi.

È impossibile, distillarlo neanche nel vuoto, perchè elevando anche molto gradatamente e con precauzione la temperatura, ad un certo punto tutta la massa si decompone violentemente, quasi con esplosione. Il prodotto così ottenuto si decompone abbastanza lentamente bollendolo con acqua, ed imparte a questa una reazione debolissima di aldeide col reattivo di Schiff, come debolissima è pure la reazione del solfato di titanio (acqua ossigenata?) (molto minore che non col prodotto greggio); sciolto

in alcool e addizionato di soluzione alcoolica di IK libera a freddo molto iodio. [1] La sostanza così ottenuta in due preparazioni distinte, diede all'analisi i seguenti risultati:

I gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,5449 CO_2 e gr. 0,1967 H_2O
II " 0,2017 " " " 0,4860 CO_2 " 0,1788 H_2O

	Trovato		Calcolato per $C_{57}H_{104}O_{15}$	
	C %	H %	C %	H %
I	65,51	9,72	66,46	10,20
II	65,75	9,95		

Il peso molecolare di questo olio, determinato per via crioscopica in benzolo, dà i seguenti risultati:

Solvente gr. 14,121, Δ per gr. 0,2754 di sostanza 0,104°
Δ " 0,5666 " 0,183°

---

[1] È questa una reazione caratteristica per l'ozonuro dell'acido oleico e del rispettivo gliceride e dell'acido elaidinico) che non è presentata invece dagli ozonuri di altri acidi non saturi (linolico, ricinoleico, ecc.) sicchè tentammo di utilizzarla per determinare direttamente l'acido oleico o la trioleina contenuta negli olii o nei corrispondenti acidi grassi in miscela ad altri acidi non saturi. Questa interessante reazione non ci fu ancora possibile condurla in modo quantitativo rigoroso per vari motivi. L'iodio che si libera dapprima a freddo in forti quantità (nello spazio di un'ora circa) viene poi riassorbito di modo che non è più possibile dosarlo. Mantenendo la soluzione calda, il riassorbimento va tanto oltre, fino alla ricombinazione completa di tutto l'iodio prima liberato. L'ozonuro dell'acido oleico in una prova (I) a freddo, dopo mezz'ora, libera dal KJ 39,03 % d'iodio e dopo 24 ore l'iodio liberato ammonta complessivamente a 39,65 %; in una prova (II) a freddo dopo un'ora si ebbero 38,97 % d'iodio che arriva in 24 ore sino al 39,49; in una (III) prova a freddo dopo ore 6 ½ 38,77; e in una (IV) prova a freddo dopo 24 ore 37,15 %. Queste cifre si avvicinano abbastanza alla messa in libertà di un atomo di iodio per ogni molecola di ozonuro (teoricamente 38,45 % J), ma non presentano forse ancora una sufficiente costanza in tutti i casi per potervi fondare un metodo analitico rigoroso.

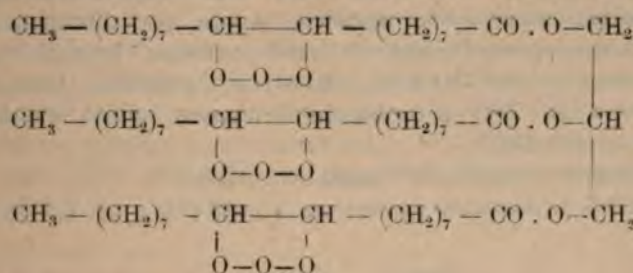
L'ozonuro della trioleina, poi, presenta pure questa proprietà, ma in misura molto minore e molto più irregolare in causa della sua grande stabilità. Anche facendo la decomposizione dell'ozonuro degli acidi grassi dell'olio d'oliva con JK in presenza di una soluzione titolata di tiosolfato sodico, per fissare tutto l'iodio man mano che si libera si ebbero risultati sconcordanti e molto influenzati dall'età dell'ozonuro, dalla concentrazione delle soluzioni di ozonuri, e dalla temperatura.

Altri mezzi tentammo per il dosaggio indiretto dell'acido oleico misto ad altri acidi grassi saturi, mediante la determinazione ponderale diretta dei prodotti di decomposizione del suo ozonuro (acido nonilico, acido azelaico, ecc.), ma non condussero a risultati costanti e soddisfacenti. Fu tentata una prova di *numero di saponificazione dell'ozonuro* della trioleina che condusse a valori concordanti, anche variando assai le condizioni operatorie (concentrazione della potassa alcoolica, eccesso di alcali, durata del riscaldamento, ecc.). Per l'ozonuro della trioleina il valore del numero di saponificazione trovato è di 276,5 (media di varie determinazioni); per l'ozonuro dell'olio di oliva puro è 223,7. Essendo il numero di saponificazione degli ozonuri molto più elevato di quello dei corrispondenti composti non ozonizzati, crediamo che questo saggio possa assumere un'importanza pratica nell'analisi dei grassi e ci riserviamo quindi di studiarlo ulteriormente con diverse altre prove di ozonuri.

per cui la grandezza molecolare è:

Trovata		Calcolata per $C_{57}H_{104}O_{15}$
938	media 1017	1029
1096		

Si tratta quindi del vero ozonuro della trioleina dalla formula

$$\begin{array}{l}
CH_3-(CH_2)_7-\underset{|}{CH}-\!\!-\underset{|}{CH}-(CH_2)_7-CO\,.\,O-CH_2\\
\qquad\qquad\qquad O-O-O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\
CH_3-(CH_2)_7-\underset{|}{CH}-\!\!-\underset{|}{CH}-(CH_2)_7-CO\,.\,O-CH\\
\qquad\qquad\qquad O-O-O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\
CH_3-(CH_2)_7-\underset{|}{CH}-\!\!-\underset{|}{CH}-(CH_2)_7-CO\,.\,O-CH_2\\
\qquad\qquad\qquad O-O-O
\end{array}$$

Questo prodotto per ulteriore trattamento con alcali più concentrati si decompone completamente dando gli stessi prodotti che furono isolati da *Molinari* e *Soncini* nella decomposizione per via umida, in ambiente alcalino, dell'ozonuro dell'acido oleico [1]. 5 gr. di ozonuro purificato nel modo anzidetto, vengono scaldati a ricadere con cc. 20 potassa alcoolica al 30 % per mezz'ora a bagnomaria e poi lasciati a sè per 12 ore; dopo di che si mescola con acqua in buona quantità e si sottopone a lenta concentrazione, per eliminare l'alcool. Dopo che questo è scacciato completamente (ricorrendo se del caso a nuove aggiunte di acqua) si acidifica il liquido residuo, si lascia a sè fino a separazione completa dello strato oleoso (sempre a caldo) e si filtra su filtro umido. Il filtrato lascia cristallizzare, per raffreddamento, discrete quantità di acido azelaico, perfettamente riconoscibile dal suo punto di fusione (106°) dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo, e da tutte le altre proprietà fisiche caratteristiche (solubilità grandissima a caldo, quasi nulla a a freddo, forma dei cristalli, aspetto, ecc. [2]).

---

[1] L. c. e *Ber der. deutschen Chem. Ges.*, **39**, 2739 (1906).

[2] Poichè c'è poca concordanza nei valori dati dai vari autori sulla solubilità di questo acido, non ci parve inutile determinarla nuovamente per l'acqua a varie temperature:

100 parti	H_2O	sciolgono a	15°	0,212	parti	di acido azelaico
100 „	H_2O	„	22°	0,214	„	„
100 „	H_2O	„	44,5°	0,817	„	„
100 „	H_2O	„	55°	1,648	„	„

e poi aumenta rapidamente ancora.

Nel filtrato dopo separazione per cristallizzazione e concentrazione di tutto l'acido azelaico, e dopo averlo quasi tirato a secco a bagnomaria, si è trovata la glicerina, mediante estrazione con alcool ed etere; glicerina identificata per la formazione di acroleina mediante trattamento con acido solforico concentrato a caldo e per la reazione cromatica col fenolo ed acido solforico. La parte oleosa rimasta sul filtro, dopo la separazione della soluzione di acido azelaico, separa, per distillazione in corrente di vapore d'acqua, dell'acido nonilico che per ripetute purificazioni (ridistillandolo con vapore), presenta il punto di ebollizione 250-251° a pressione ordinaria (punto ebollizione acido nonilico 254°).

All'analisi esso diede i seguenti risultati:

gr. 0,2266 di sostanza diedero gr. 0,5682 CO_2 e gr. 0,2338 H_2O

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{18}O_2$ (acido nonilico)
C %	68,39	68,3
H %	11,51	11,4

Gli acidi grassi oleosi rimasti nel pallone distillatore (dopo scacciato l'acido nonilico col vapor d'acqua) vengono sciolti e neutralizzati con KOH per poi precipitare con $Ca\,Cl_2$ quelli che danno un sapone di calcio insolubile, e separarli da quelli che danno un sale di calcio solubile aggiungendo al filtrato una soluzione di $Fe\,Cl_3$, col quale formano un sapone di ferro completamente insolubile.

L'acido corrispondente al sale di Ca insolubile, dopo messo in libertà, risultò essere il $C_{18}H_{36}O_3$, definito e in parte studiato da *Molinari* e *Soncini* (l. c.), al quale corrisponde per caratteri fisici e proprietà. Così pure l'acido dal sapone di ferro insolubile, dopo messo in libertà, si può trasformare, per ossidazione con $KMnO_4$, quantitativamente in acido azelaico e corrisponde perfettamente anche negli altri caratteri e proprietà all'acido $C_{18}H_{32}O_6$ di *Molinari* e *Soncini* (l. c.).

Nella soluzione alcalina acquosa (A) di cui parlammo in principio di questo lavoro e che è rimasta dopo l'estrazione eterea dell'*ozonuro puro* di trioleina, si sono potuti isolare, con un procedimento in tutto simile a quello ora descritto, gli stessi prodotti ottenuti dalla solita decomposizione dell'ozonuro con alcali.

* * *

Vista la *insolubilità completa* in esano (e in altri solventi) dell'ozonuro *greggio* della trioleina, dovuta molto probabilmente a fenomeni di polimerizzazione, cercammo di servirci di questa proprietà per determinare e separare quantitativamente la trioleina, contenuta negli olii in genere, ed in ispecie nell'olio di olivo, facendone l'ozonuro: ma con nostra sorpresa constatammo per es. che la soluzione in esano di olio d'olivo, quando vien trattata con ozono, non dà l'ozonuro insolubile polimerizzato, bensì quello *solubile* non polimerizzato e difficilissimo a separare dagli altri gliceridi dei composti saturi (stearina, palmitina, ecc.).

Prima di chiudere questa nota dobbiamo osservare che nella decomposizione degli ozonuri dell'acido oleico e della trioleina con acqua all'ebollizione non si forma H_2O_2, come ha sempre affermato l'*Harries*, e ciò potemmo constatarlo colla reazione negativa della benzidina, proposta da *Anord* e *Mentrel* [1]; reazione *sensibilissima* e in questo caso la sola caratteristica, perchè nella decomposizione degli ozonuri si formano sempre piccole quantità di aldeidi. Talune aldeidi elevate della serie alifatica danno infatti, come l'acqua ossigenata, oltre la reazione del ferricianuro e cloruro ferrico, anche (e ciò con nostra sorpresa) la reazione del solfato di titanio, mentre nessuna aldeide dà la reazione della benzidina. Resta così ancora una volta confermata l'interpretazione data da *Molinari* e *Soncini* sulla decomposizione degli ozonuri. La reazione positiva del bicromato ed etere ottenuta dall'*Harries* è forse da attribuirsi ad altre sostanze. La reazione colla benzidina l'abbiamo controllata anche aggiungendo all'ozonuro bollito con acqua (che dava reazione negativa colla benzidina) piccolissime quantità di acqua ossigenata; in allora la reazione della benzidina apparve evidentissima. Per maggior sicurezza abbiamo fatta la stessa reazione sopra varie aldeidi, pure emulsionate in acqua e addizionate di minime quantità di acqua ossigenata; la reazione colla benzidina ci riuscì positiva, anche quando il liquido dava una colorazione col

---

(1) *Berichte d. d. Chem. Gesell.*, **35**, pag. 1324 e 2902 (1902).

solfato di titanio molto più debole che non l'ozonuro decomposto con acqua.

Finalmente per levare ogni dubbio sulla mancanza di acqua ossigenata nel prodotto di decomposizione degli ozonuri, abbiamo ripetute le reazioni caratteristiche sopra la parte acquosa *filtrata*, dopo raffredamento, dell'ozonuro bollito con acqua. Si ebbe anche qui reazione positiva con bicromato e con solfato di titanio e negativa colla benzidina. Ci siamo allora preparati una soluzione acquosa di acqua ossigenata che dava col titanio almeno la stessa intensità di colorazione del liquido filtrato dall'ozonuro; poi abbiamo fatto bollire quantità eguali dei due liquidi contemporaneamente, in presenza di spugna di platino per distruggere l'acqua ossigenata. Dopo 15 minuti tutte le reazioni caratteristiche erano scomparse nella soluzione di vera acqua ossigenata, mentre erano ancora evidentissime le reazioni del titanio e del bicromato nel filtrato dell'ozonuro, anche prolungando l'ebollizione col platino per più di 20 minuti.

Laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

Milano, 4 settembre 1907.

REAZIONI CROMATICHE DELL'ESSENZA DI RESINA (PINOLINA).

Riassunto della nota del dott. **Carlo Grimaldi**
letta nella seduta del 9 novembre 1907.

L'essenza di resina, o pinolina, e specialmente la porzione più leggiera di essa distillante fino a 170° C. circa (essenza viva), trattate con reattivi speciali ed in determinate condizioni d'esperienza, danno colorazioni verdi caratteristiche, variabili dal verde smeraldo al verde malachite; queste colorazioni servono a distinguerle dai prodotti affini (essenza di trementina, olî di pino o Kienöles, olî di resina e di canfora, ecc.), i quali, cogli stessi reattivi e nelle identiche condizioni d'esperienza, non dànno mai colorazioni verdi e nemmeno simili al verde.

Fra queste colorazioni, due meritano una speciale attenzione per la loro sensibilità: quella ottenuta per azione dello

stagno ed acido cloridrico concentrato e quella data dal reattivo che l'Halphen [1] consiglia per la ricerca degli olî di resina.

In un breve riassunto espongo pertanto i metodi analitici da adottarsi per l'identificazione della pinolina o della sua essenza viva mediante le due predette reazioni.

*
* *

Reazione cromatica con stagno ed acido cloridrico concentrato. — Si pesano 100 gr. di sostanza [2] in un palloncino a distillazione frazionata, modello adottato nei laboratori chimici delle Gabelle [3]; questo palloncino à il diametro di 8 cm., ed il suo collo, lungo 10 cm., porta a metà della sua lunghezza la tubulatura laterale, alla quale si unisce una allunga diritta (di 100 cm. circa di lunghezza), mentre nel tappo si fa passare un termometro, il cui bulbo trovasi al livello del tubo laterale.

Si riscalda il palloncino, posto su rete metallica, con piccola fiamma ed in modo che la distillazione proceda lenta e regolare; si raccolgono separatamente le prime cinque frazioni del distillato, di circa 3 cmc. ciascuna, poi le successive frazioni di 5 in 5 gradi, fino alla temperatura di 170° C.

Sulle 5 prime frazioni e sopra 3 cmc. circa di ciascuna delle successive, contenute in tubi da saggio, si eseguisce la reazione, aggiungendo un ugual volume di acido cloridrico concentrato, senza agitare, poi un pezzetto di stagno della grossezza massima di un grano di riso; s'immergono i tubi da saggio in un bagnomaria bollente e dopo 5 minuti circa si scuotono con forza, indi si rimettono nel bagno scuotendo poi di tanto in tanto.

Se trattasi di pinolina pura o d'essenza viva, la colorazione verde smeraldo appare bella dopo circa 5 minuti ed aumenta di intensità col riscaldamento; se invece trattasi di miscugli, la colorazione appare dopo un periodo di riscaldamento più o meno lungo a seconda della quantità di pinolina o d'essenza viva presente nel miscuglio stesso.

Se la colorazione ottenuta è indecisa o negativa per la pinolina (ciò può verificarsi per i miscugli che contengono piccola quantità di pinolina, quasi sempre inferiore al 10 %), è necessario distillare dapprima una quantità maggiore di sostanza (da 200 a 400 gr.), raccogliendo i primi 30 cmc. e ridistillare poi questi frazionatamente di 3 in 3 cmc.

---

(1) G. Halphen, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1902, pag. 478.

(2) Si adopera anche una quantità minore di sostanza, nei casi in cui si può stabilire a priori che trattasi di prodotti puri o di miscugli fatti con parti press'a poco uguali di sostanze.

(3) *Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle.* Vol. V, p. I, pag. 327.

I prodotti affini all'essenza di resina per proprietà fisiche e chimiche (essenze di trementina, olî di resina, di pino, di canfora, ecc.), danno con Sn ed H Cl concentrato colorazioni variabili dal giallo paglierino al brunastro.

Con questa reazione si può svelare il 5 % in peso di essenza viva nei miscugli con essenza di trementina ed il 10 % nei miscugli con olio di pino.

*
* *

Reazione cromatica col reattivo di Halphen. — L'essenza viva di resina o le frazioni che la costituiscono, danno col reattivo di Halphen una colorazione gialla (variabile dal giallo citrino al giallo gutta), la quale, dopo pochi minuti, si trasforma in color verde, che col tempo prende diverse gradazioni, con tendenza al verde malachite. La colorazione è bella ed intensa e viene data da una sol goccia di sostanza.

La presenza dell'acqua o dell'alcool non impedisce la reazione.

I prodotti simili all'essenza di resina o non si colorano col reattivo di Halphen (essenze di trementina) o danno colorazioni variabili dal rosa al violetto intenso (olio di pino, di canfora, di resina, olî minerali, ecc.).

Allo scopo di rendere più pratico l'uso del reattivo di Halphen, ò portata una modificazione al modo di operare, lasciando però invariata la composizione dei due liquidi costituenti il reattivo stesso. Al recipiente contenente la soluzione di bromo nel tetracloruro di carbonio, ò sostituito l'apparecchio da me ideato (1).

Esso consta di un cilindro di vetro del diametro di 3 cm circa, avente due graduazioni, che corrispondono ai volumi interni di 3 e di 15 cmc.; il cilindro è chiuso da un tappo a smeriglio, che porta nella sua parte superiore un rubinetto a due vie, le quali sono in comunicazione con due tubi di vetro ricurvi: uno di essi termina a forma di imbuto rovesciato del diametro di cm. 3,5; all'altro tubo si applica una comune pera di gomma per iniettare aria.

La soluzione bromata si fa nel cilindro versando il bromo fino al segno di 3 cmc. ed il tetracloruro di carbonio fino a quello di 15 cmc.

---

(1) L'apparecchio è stato brevettato dalla Ditta Dr. H. Geissler Nach. Franz Müller di Bonn a. Rhein. Vedi figura nella memoria integrale pubblicata negli Atti del VI Congresso Internazionale di Chimica applicata, Vol. V, pag. 384.

L'apparecchio da me proposto offre alcuni vantaggi ch'io ò potuto rilevare e confermare in un grandissimo numero di prove:

1° i vapori di bromo si distribuiscono in modo uniforme sulle pareti della capsula, umettate colla soluzione dell'olio in esame;

2° l'esecuzione della reazione è resa più comoda e più esatta, perciò non riesce difficile ottenere sempre le stesse condizioni d'esperienza;

3° è evitata la possibilità, offerta dal metodo descritto dall'Halphen, che la soluzione di bromo venga a contatto col liquido contenuto nella capsula;

4° l'operatore non si trova a contatto dei vapori tossici di bromo, perchè può eseguire la reazione sotto una cappa aspirante.

Con questa reazione si possono svelare quantità piccolissime di essenza viva (anche inferiori all'1 °/₀ in peso) nei miscugli di essa con essenza di trementina o con olî di pino.

Per la ricerca della pinolina o della sua essenza viva col reattivo di Halphen, si opera secondo il metodo descritto per la reazione precedente (con Sn ed H Cl concentrato), raccogliendo però le prime sei frazioni del distillato di circa 1 cmc. ciascuna, poi le frazioni successive di 5 in 5 gradi, fino alla temperatura di 170°. Si pone poi una goccia di ciascuna frazione in una capsula di porcellana del diametro di circa 4 cm., si versano sopra 2 cmc. del reattivo composto di un volume di acido fenico cristallizzato (previamente fuso) e due volumi di tetracloruro di carbonio. Si agita con un bastoncino di vetro per sciogliere completamente l'olio, poi si imprime al liquido un movimento di rotazione tale che permetta di umettare, fino all'orlo, le pareti della capsula; ciò fatto, si pone quest'ultima sotto la parte conica dell'apparecchio, si apre il rubinetto a due vie e si preme leggermente la pera di gomma in modo che i vapori di bromo cadano lentamente sulle pareti della capsula e sul liquido. S'imprime un altro movimento di rotazione alla capsula per mescolare il liquido, poi si lascia in riposo. Si prolunga l'azione dei vapori di bromo fino alla comparsa, sulle pareti della capsula e sulla superficie del liquido, di una colorazione gialla, variabile, per gradazione di colore, dal giallo citrino al giallo gutta.

Se trattasi di essenza viva o di pinolina contenente le frazioni che distillano fino a 170°, la colorazione gialla appare subito e si trasforma entro pochi minuti in color verde, che col

tempo prende diverse gradazioni, con tendenza al verde malachite; se invece trattasi di miscugli, la colorazione gialla appare dopo un'azione dei vapori di bromo più o meno prolungata, a seconda della quantità di essenza viva presente nel miscuglio stesso. Per svelare quantità piccolissime di essenza viva (inferiori all'1 $^0/_0$ in peso) nei miscugli con essenza di trementina o con olî di pino, è necessario distillare dapprima una maggiore quantità del miscuglio (da 300 a 500 gr.), raccogliendo i primi 20 cmc. e ridistillare poi questi frazionatamente, separando porzioni di circa 1 cmc. ciascuna.

La ricerca della pinolina o della sua essenza viva con le due reazioni suesposte, si può eseguire contemporaneamente, seguendo i processi analitici da me indicati.

Laboratorio chimico compartimentale delle Gabelle di Verona.

STUDIO CHIMICO
SULLA MATURAZIONE DEI FORMAGGI A PASTA MOLLE

Nota del dott. **R. Sanfelici**

letta nella seduta del 3 novembre 1907.

Parte generale.

Nell'intento di portare un po' di luce sul meccanismo complicato e ancora così oscuro della maturazione dei formaggi, ho intrapreso uno studio analitico sui formaggi a pasta molle, tipi quartirolo e crescenza.

Prima però di venir a parlare dei risultati delle mie esperienze, credo opportuno il dare uno sguardo retrospettivo alle vario teorie che sul complesso argomento vennero formulate dai diversi scienziati.

I fenomeni che avvengono nella maturazione del formaggio sono d'ordine fisico e chimico. Fisicamente, il formaggio immaturo è duro, elastico e insolubile e presenta sotto un sottile spessore un'apparenza particolarmente opaca. Nella maturazione esso s'ammollisce, diventa più solubile e semi-trasparente. Chimicamente parlando, i cambiamenti sono limitati quasi ai soli componenti azotati, i quali sono resi più solubili e, per conseguenza, più digeribili. Come risultato finale di questa decompo-

sizione delle sue materie proteiche, il formaggio contiene delle albumine, degli albumosi, dei peptoni, dei prodotti amidati (leucina, tirosina, ecc.) e dell'ammoniaca.

Il primo a dare una teoria scientifica sopra queste trasformazioni fu il Duclaux, al quale si deve il merito di aver gettato le basi della microbiologia casearia, e i cui lavori sulla maturazione dei formaggi sono ben noti.

Secondo la teoria del Duclaux, lo zucchero di latte, quasi subito la messa in forma del formaggio, è attaccato dai fermenti lattici che, presenti nel latte, sono stati incorporati al formaggio, e le muffe, le quali, sin dal principio della maturazione, coprono la sua superficie, bruciano l'acido lattico formato e rendono la pasta neutra. Da questo punto, altri fermenti figurati, i *tyrothrix*, gli uni aerobî, gli altri anaerobî, possono svilupparsi; i primi, vivendo alla superficie, assorbono l'ossigeno dell'aria, liberano dell'acido carbonico e proteggono così i secondi, i quali vivono in profondità. Questi tyrothrix secernono un fermento solubile, una diastasi alla quale il Duclaux diede il nome di *caseasi*, la quale ha la proprietà di solubilizzare la caseina: poscia, prendendo, secondo la loro propria attività, la caseina a degli stati differenti di aggregazione, la disaggregano in molecole più semplici sino a dare leucina, tirosina, ammoniaca e ammoniache composte; si trovano inoltre, fra i prodotti di trasformazione della caseina per opera di questi tyrothrix degli acidi grassi volatili, quali acetico, butirrico, valerianico (1).

La teoria del Duclaux fu in voga per qualche tempo, ma in seguito è stata scalzata nelle fondamenta dai lavori del Freudenreich di Berna (2), i quali hanno messo in rilievo che nei formaggi maturi non si trovano tyrothrix, ma soli *fermenti lattici*, i quali quindi devono riguardarsi come gli agenti della maturazione dei formaggi; secondo il Freudenreich alcune specie di tali bacilli secernono delle diastasi capaci di solubilizzare la caseina in un terreno nutritivo a reazione neutra e perciò di provocare la maturazione del formaggio.

I lavori del Freudenreich sono stati confutati dall'Adametz (3), dal Boekhout e da Otto de Vries (4), i quali attribuivano la maturazione dei formaggi ai tyrothrix, poscia confer-

---

(1) *Ann. de l'Instit. agr.*, 1879-80, (chap. IV, et V).

(2) *Ann. de micr.*, 1897, t. IX, pag. 185, 385. — *Journ. Ind. lait.*, 1897, pag. 237; 1900, pag. 305 e seguenti; 1901, pag. 115 e 1902, pag. 165 e seguenti. — *Revue générale du lait*, 1901-1902, pag. 78, 104, 164, 289, 313 e 340.

(3) *Oesterreichische Molkereizeit.*, 1899, N. 7.

(4) *Centralb. für Backt.*, 1899, pag. 304.

mati dal Winkler e da M.lle Troili Petersson [1] e dall'Orla Jensen [2]; confermati egualmente dal Boekhout e dal de Vries, i quali ritornarono sul loro primo lavoro [3], e infine confutati di nuovo dal Chodat e dall'Hofmann Bang [4].

Gli autori (Adametz e gli altri), i quali sostengono che la maturazione dei formaggi a pasta cotta è dovuta ai tyrothrix, si fondano sul fatto che i tyrothrix soltanto e non i fermenti lattici sono capaci di provocare la peptonizzazione della caseina, peptonizzazione che è una condizione *sine qua non* della maturazione.

Al contrario gli autori (con a capo il Freudenreich), i quali attribuiscono la maturazione ai fermenti lattici, si appoggiano sul fatto che nei formaggi maturi o in via di maturazione non si trovano che dei fermenti lattici, mentre che i tyrothrix non si incontrano che in piccolo numero, se pure essi non siano completamente assenti, e, allorchè vengono seminati artificialmente essi periscono rapidamente nel mezzo acidificato dai fermenti lattici. Questi autori osservano quindi essere difficile ammettere che una varietà di microbi che è piuttosto rara nel formaggio e che non si sviluppa possa esercitare un'azione preponderante nella maturazione. Invece il Freudenreich ed altri hanno constatato che i fermenti lattici aumentano costantemente di numero dal principio della maturazione e con numerose esperienze fatte su latte seminato con fermenti lattici [5], il Freudenreich ha trovato che tale latte subisce un'alterazione della caseina assolutamente comparabile a quella che si constata nel formaggio cotto giunto a maturazione, e che i fermenti lattici sono, in effetto, dotati del potere di attaccare la caseina e di trasformarla in sostanze albuminoidi solubili (albumosi, peptoni, ecc.), e in amidi. Onde ai fermenti lattici spetta l'ufficio più importante nel processo di maturazione dei formaggi cotti.

Fra queste due correnti di idee contrarie, il Gorini di Milano [6] volle gettare un ponte d'unione richiamando l'attenzione degli scienziati sopra una classe di bacteri che hanno la proprietà di produrre un fermento presamico nel tempo stesso che dalla fermentazione del lattosio dànno luogo alla formazione di acidi.

---

(1) *Annales agricoles de la Suisse*, 1901 e *Revue générale du lait.*, 1901-1902, p. 113.

(2) *Annuaire agricole de la Suisse*, 1900, pag. 153.

(3) *Centralb. für Backt.*, 1901, pag. 817.

(4) *Ann. Inst. Past.* 1901, pag. 36.

(5) *Journ. Ind. Lait.*, 1897, pag. 237.

(6) *Giorn. della R. Soc. It. d'Igiene*, 1894, XVI. — *Revue générale du lait*, 1901-02, pag. 170 e 1904, pag. 505 e 560.

Il Gorini chiama questi bacteri *acido-presamigeni* e li vuole ben distinti dai bacteri semplicemente produttori d'acido e non peptonizzanti e dai bacteri semplicemente produttori di fermento presamico e peptonizzanti. I bacteri acido-presamigeni, secondo il Gorini, sarebbero capaci di peptonizzare la caseina in mezzo acido e di vivere in simbiosi con i fermenti lattici propriamente detti: quindi il Gorini viene alla conclusione che questi bacteri sono in grado d'influire (in una maniera ancora sconosciuta) sui fenomeni di maturazione dei formaggi.

Tuttavia egli osserva giustamente essere prematuro un giudizio sull'importanza di questa classe di bacteri nella maturazione dei formaggi poichè sono necessari ancora molti studî preparatorî, sia teorici, riguardanti i vari individui che dovrebbero appartenere a questa classe, sia pratici, per studiare quali tra i bacteri acido-presamigeni sieno utili, quali indifferenti, quali dannosi nella maturazione dei formaggi.

Intanto il Weigmann aveva chiaramente espressa l'opinione che un altro gruppo di microbi, i *fermenti butirrici*, non debbano essere considerati senza influenza sulla maturazione dei caci, arguendolo anche dalla costante presenza d'acido butirrico nei formaggi maturi. E più recentemente il Rodella [1] ha messo in evidenza la proprietà dei fermenti butirrici di sviluppare un principio triptico capace di solubilizzare agevolmente la caseina; e la quasi costante presenza di tali fermenti nei formaggi maturi ha stimolato l'autore ad ammettere che i fermenti butirrici dispieghino una parte notevole nel fenomeno di maturazione.

Ma il Freudenreich [2], inseguito ad esperienze personali, ha constatato che gli anaerobî stretti della specie dei fermenti butirrici non sono numerosi nei formaggi a pasta cotta e quindi gli sembra poco probabile che un numero di anaerobî così piccolo di fronte alla stragrande quantità di fermenti lattici, possa esercitare un'azione notevole sul processo di maturazione. Se così fosse si dovrebbero trovare in ogni formaggio, ma questo non ha avuto luogo neppure nelle esperienze del Rodella: inoltre dovrebbero, in un dato momento, moltiplicarsi nel formaggio, ma ciò il Rodella non ha ancora potuto mettere in evidenza. Sembra, al contrario, che s'incontri grandi difficoltà a ritrovare quelli che da principio si trovavano nel latte.

Tale è la varietà dei fermenti organizzati con la quale diversi autori hanno tentato di offrire una spiegazione ai feno-

(1) *Centralb. für Backt*; II Abth., 1903, N. 16-17 e II.te Abth., XIII, 1904, pag. 504.
(2) *Revue générale du lait* 1904, pag. 265 e 1905, pag. 166.

meni fermentativi dei formaggi a pasta cotta. Come si vede dalle teorie esposte, la natura degli esseri che presiedono alla maturazione è fortemente discussa: non si è d'accordo che sul fatto d'ordine generale, che è la produzione delle diastasi solubilizzanti.

Ma è tutt'altra cosa nel caso dei formaggi a pasta molle, grazie ai lavori del Roger [1], del Mazè [2] e dell'Arthaud-Berthet [3] sui formaggi di Brie e di Camembert.

La maturazione dei formaggi a pasta molle è diversa da quella dei formaggi a pasta cotta, perchè affatto diverse sono le condizioni che ivi si incontrano. Già sin dal principio della maturazione appariscono alla superficie della cagliata i fermenti aerobi, cioè gli *oidiums*, i *micoderma* e i *lieviti*, i quali contribuiscono, insieme alle *muffe* (specie i *Penicillium*), che si sviluppano più tardi, alla distruzione dell'acido lattico prodotto dai fermenti lattici e dello zucchero di latte racchiusi nella cagliata, nonchè delle traccie d'acido acetico e d'alcool che accompagnano sempre l'acido lattico: le muffe inoltre provvedono al disseccamento graduale del formaggio.

Durante questo tempo i fermenti lattici non restano inattivi. Appena le specie aerobiche hanno diminuita l'acidità della cagliata mediante la distruzione dell'acido lattico, i fermenti lattici riprendono il loro lavoro, che essi continuano sino a che rimane dello zucchero di latte non distrutto. Essi si moltiplicano durante tutto questo tempo arricchendo la cagliata delle loro secrezioni diastasiche, le quali eserciteranno un ufficio essenziale nella solubilizzazione della caseina e per conseguenza nella maturazione. La maturazione è caratterizzata in effetto dalla solubilizzazione parziale della caseina.

Allorchè l'opera dei microorganismi della superficie è terminata, intervengono i fermenti della caseina. Per primi appariscono dei tyrothrix, i quali possono attaccare la materia azotata in un mezzo acido, ma poscia, man mano che l'ambiente diventa alcalino, si sviluppano i bacteri del " rosso ", vale a dire i bacteri che formano l'intonaco rosso che appare alla superficie del formaggio in via di maturazione, i quali si moltiplicano tanto più rapidamente quanto più il mezzo — formaggio e aria ambiente — è alcalino. Sono questi fermenti che agiranno oramai sulla cagliata.

---

(1) *Journ. Ind. Lait.*, 1901, pag. 59.

(2) *Ann. de l'Institut Pasteur*, Tom. XXII. 1905 e *Journ. Ind. Lait.*, 1907, p. 161.

(3) *Recherches sur l'Industrie Fromagère.* (Comunicazione fatta al II Congresso internazionale di latteria a Parigi. Ottobre 1905.

Quando essi hanno preso possesso del terreno, la cagliata cangia d'aspetto; una zona traslucida appare nelle regioni vicine alla superficie e guadagna lentamente le parti profonde. La reazione di questa zona è alcalina: le parti centrali invece, che conservano ancora il loro aspetto di formaggio bianco, sono acide. La solubilizzazione parziale della cagliata è dunque la conseguenza d'un cambiamento di reazione. Questo fatto permette di spiegare semplicemente il meccanismo della maturazione dei formaggi a pasta molle: i fermenti del " rosso " producono dell'ammoniaca; questo corpo, diffondendosi nella massa della cagliata, neutralizza la debole quantità d'acido lattico non ancora distrutta e favorisce l'azione della *caseasi* prodotta dai fermenti lattici e dai fermenti aerobî delle vegetazioni superficiali, la quale resta inattiva sintanto che la pasta è acida.

In tal modo la solubilizzazione parziale della caseina si fa localmente per mezzo di una diastasi ripartita ugualmente in tutta la sua massa. Ma è certo, d'altra parte, che essa incomincia dalle regioni superficiali per propagarsi lentamente verso le parti profonde, e ciò si spiega semplicemente nel modo seguente: la maturazione dei formaggi a pasta molle si fa in mezzo neutro o debolmente alcalino; l'alcalinizzazione incomincia dalla superficie sotto l'influenza dell'ammoniaca sempre presente nelle cantine di maturazione e, quando il " rosso " si è sviluppato, esso diventa una sorgente di produzione d'ammoniaca; questa può penetrare nella pasta e neutralizzarla progressivamente. Sotto l'influenza di questo cambiamento di reazione, la caseasi entra in attività e compie la sua opera, dall'esterno verso l'interno, parallelamente al lavoro di neutralizzazione che si produce nel formaggio.

I fermenti del " rosso " quindi non eserciterebbero che una azione di secondo ordine nella maturazione dei formaggi a pasta molle, poichè sarebbero utili sopratutto per l'ammoniaca da essi prodotta; questi fermenti non sono capaci di secernere delle grandi quantità di caseasi e se vi fossero tra essi delle specie dotate di questa proprietà, i formaggi necessariamente colerebbero.

Questa è la teoria generalmente ammessa per spiegare il meccanismo di maturazione dei formaggi a pasta molle; ma, come si vede, tanto essa quanto le varie teorie riguardanti la maturazione dei formaggi a pasta cotta, convergono tutte ad un punto: nell'ammettere cioè che le trasformazioni che subisce la materia azotata del formaggio in questo processo sieno dovute ad esseri organizzati.

Ma alla teoria microbica si contrappone un'altra teoria, quella cioè degli *enzimi* o *fermenti non organizzati*, teoria essenzialmente chimica.

Per *enzimi* s'intendono certi composti chimici secreti dalle cellule, che hanno la proprietà, in opportune condizioni, di determinare o facilitare certe reazioni, tra certi corpi, senza entrare nella composizione dei loro prodotti definitivi.

Quantunque gli enzimi non si siano ancora potuti ottenere allo stato di purezza, tuttavia la loro somiglianza con le sostanze albuminoidi è così grande e la loro formazione da esse è così probabile, che debbono essere senza dubbio otticamente attivi, debbono cioè venire considerati come costituiti da molecole asimmetriche. Ciò ha condotto all'ipotesi che vi deve essere una somiglianza tra la struttura molecolare degli enzimi e delle sostanze che essi decompongono, e, quando questa somiglianza manca, non deve aver luogo nessuna reazione.

Abbiamo testè veduto come i diversi autori abbiano attribuito ai fermenti organizzati il processo di maturazione del formaggio, il quale non è altro che un processo di fermentazione della caseina proveniente dal latte: del pari in ogni altra fermentazione si consideravano quali fattori essenziali i fermenti organizzati. Ma il Buchner, studiando la fermentazione alcoolica, riuscì a dimostrare che in essa non intervengono i *saccharomyces*, ma bensì gli enzimi.

Secondo la teoria di Pasteur, il processo della fermentazione è inseparabile dalla presenza e propagazione delle cellule viventi: se fosse possibile di effettuare la fermentazione senza cellule, questa teoria non avrebbe più ragione di esistere. Ora il Buchner, in seguito alle sue esperienze, potè venire alla conclusione che la fermentazione alcoolica avviene per mezzo di una sostanza disciolta che per le sue proprietà è stata classificata tra gli albuminoidi; essa è una varietà di enzima; il Buchner le ha dato il nome di *zimasi;* le cellule avrebbero perciò unicamente la funzione di produrre zimasi.

Anche per la fermentazione *lattica* ed *acetica* si sono preparati degli estratti in acetone che promuovono le fermentazioni senza i relativi bacteri, ma gli enzimi non sono ancora stati isolati.

Infine anche alla fermentazione della caseina del cacio è stata applicata la teoria degli enzimi, la quale in questi ultimi anni venne più ampiamente sviluppata, coll'aiuto di numerosi esperimenti, da due scienziati americani, dal Babcock e dal Russel.

Questi due autori, nelle loro ricerche sul formaggio di Cheddar, hanno potuto osservare dei fatti che non s'accordavano con le teorie del Lloyd e del Freudenreich, che cioè le trasformazioni subite dalle materie proteiche del formaggio durante la maturazione fossero dovute essenzialmente ai fermenti lattici.

Due serie indipendenti di esperienze mostrarono al Babcock e al Russel che dei profondi combiamenti d'ordine fisico e chimico si producono nel latte da cui sieno stati esclusi i fermenti bacterici. In queste esperienze la caseina del latte subì praticamente gli stessi fenomeni di decomposizione che si producono nella maturazione del formaggio, vale a dire che la caseina insolubile fu convertita in materie proteiche solubili.

Delle esperienze parallele con del formaggio diedero gli stessi risultati qualitativi e quantitativi, poichè i prodotti ottenuti non si distinguevano in nulla da quelli d'un formaggio maturato normalmente.

Ora, avendo eliminato gli effetti dei fermenti organizzati o bacteri per mezzo d'agenti chimici, quali l'etere, il cloroformio, il benzolo, ecc., che non impediscono l'azione dei fermenti non organizzati, il Babcock e il Russel arrivarono alla conclusione che i cambiamenti che si producevano non erano dovuti a degli organismi viventi ma indubitabilmente a degli enzimi.

In quanto all'origine di questi enzimi, due ipotesi si presentavano: o essi erano il prodotto di bacteri che s'erano sviluppati nel latte prima dell'applicazione degli anestetici, oppure essi erano inerenti al latte medesimo.

La possibilità del lavoro dei bacteri potè essere allontanata procurandosi del latte munto con molta cura e immediatamente trattato con gli antisettici. Questo latte esperimentato immediatamente dopo la mungitura, subì gli stessi cambiamenti degli altri, dimostrando così che gli enzimi esistono nel latte. Mediante l'impiego dei metodi fisiologici usuali furono separati gli enzimi che agiscono sulle materie proteiche, e che applicati al latte esercitano delle funzioni coagulanti, del pari che digestive o peptonizzanti.

Fu in tal modo che il Babcock e il Russel isolarono dal latte una diastasi proteolitica cui diedero il nome di *galattasi* (1), enzima che agisce alla foggia della tripsina del pancreas e che avrebbe la proprietà di idrolizzare la caseina, dando dei prodotti di scissione, che vanno dagli albumosi, che rappresentano il primo termine dell'idratazione della caseina, sino al-

(1) *Centralb. für Backt.*, 2 Abth. III, 1898, pag. 615.

l'ammoniaca, che rappresenta il prodotto terminale della disaggregazione della molecola proteica, con tutti i passaggi intermedî (peptoni, acidi amidati come leucina, tirosina, ecc.). Una diastasi così energica poteva, a loro avviso, avere un ufficio importante nella maturazione del formaggio esercitando un'azione dissolvente sulla caseina.

I due scienziati constatarono inoltre [1] che, quanto più di presame si usava nella fabbricazione del formaggio di Cheddar, e tanto più questo diveniva ricco in sostanze azotate solubili e, avendo potuto stabilire che l'addizione di pepsina al formaggio di Cheddar esercitava la stessa influenza che l'impiego d'una forte dose di presame, vennero alla conclusione che l'aumento nella quantità di materie proteiche solubili era dovuto alla pepsina che è sempre contenuta in quantità notevole nel presame comune.

In seguito ai fatti osservati, il Babcock e il Russel vennero a formulare una nuova teoria in riguardo al fenomeno della maturazione dei formaggi e cioè che " la solubilizzazione della caseina nel processo di maturazione dei formaggi, tipo Cheddar, è opera diretta di principî aventi azione proteolitica, quali *galattasi* e *pepsina*, i quali svolgono la loro azione nell'ambiente acido creato dall'attiva fermentazione lattica che segue nel primo periodo di maturazione di questa varietà di formaggio ".

Ricerche ulteriori hanno poi mostrato a questi scienziati che alla temperatura di 0° i fermenti proteolitici non vengono distrutti, nè la loro azione dissolvente è arrestata. A questa stessa temperatura al contrario, l'azione dei bacteri si trova annullata e se un formaggio è tenuto durante parecchi mesi intorno ai 0°, i bacteri vengono distrutti e lasceranno quindi libero il posto all'azione benefica degli enzimi. Mettendo la teoria in pratica, il Babcock e il Russel sottoposero dei formaggi di Cheddar, appena usciti dalla forma, all'azione di temperature varianti sopratutto fra + 5° e + 10°. I formaggi maturarono perfettamente, tanto in ciò che concerne la qualità della pasta quanto il gusto del formaggio: fu constatato, in particolare, l'assenza del gusto acre che si osserva sovente nei formaggi di Cheddar un po' vecchi, maturati alla temperatura ordinaria (intorno ai 18°), e che è dovuto alla presenza di prodotti di decomposizione [2].

In tal modo la teoria degli americani riceveva una splendida conferma. Essa però non poteva mancare di causare un

---

[1] *Seventeenth Report of Wisconsin Agricultural Experiment Station*. Madison, 1900.

[2] *Influence of Cold-Curing on the quality of Cheese; Eigtheenth Annual Report of the Wisconsin Agricultural Experiment Station*, 1901.

certa sensazione poichè sembrava in contraddizione con l'opinione generalmente ammessa che la maturazione fosse l'opera dei bacterii. Infatti, secondo tale teoria, la maturazione del formaggio non è dovuta all'intervento dei bacteri, poichè questi non possono svilupparsi a temperature così basse come quelle utilizzate dagli scienziati americani, ma bensì all'azione dei fermenti proteolitici, quali galattasi e pepsina.

Non mancarono quindi le opposizioni: così l'Orla Jensen [1], servendosi del metodo analitico diretto per studiare l'importanza dei fermenti non organizzati nell'Emmenthal, dimostrò che le fermentazioni prodotte dai bacteri durante il processo di maturazione hanno l'importanza massima, mentre gli enzimi del latte, ai quali si associerebbe nel loro potere peptonificante la pepsina che perviene nel formaggio col caglio, esercitano una azione affatto secondaria. Sebbene per altra via anche il Freudenreich giunse allo stesso risultato dell'Jensen.

I risultati delle esperienze da lui eseguite in proposito confermano interamente quelli ottenuti dal Babcock e dal Russel in quanto riguarda l'esistenza della galattasi e la sua azione dissolvente sulla caseina [2]; ma in quanto riguarda la maturazione a bassa temperatura, che il Babcock e il Russel attribuiscono unicamente all'azione della galattasi e della pepsina, il Freudenreich fa anzitutto osservare che gli scienziati americani non dicono quanto tempo i formaggi restassero esposti alla temperatura ordinaria prima di essere trasportati nelle cantine fredde, le quali sembra non fossero in prossimità della formaggeria. Ora, siccome tanto le sue esperienze personali quanto quelle della signorina Gerda Troili Petersson hanno dimostrato che i bacteri si sviluppano enormemente già durante le prime 24 ore che seguono la fabbricazione del formaggio, così non gli sembra impossibile che i fenomeni di maturazione constatati nei formaggi di Cheddar tenuti a delle basse temperature, fossero dovuti, in tutto o in parte, all'azione delle diastasi che quei bacteri avrebbero avuto il tempo di produrre. In realtà fabbricando egli dell'Emmenthal con latte poverissimo di germi e con caglio pure privato del maggior numero possibile di microorganismi, potè osservare che i caci maturavano pochissimo. Se i fermenti non organizzati avessero una grande importanza nel processo di maturazione, esso avrebbe dovuto aver luogo anche

---

(1) *Annuaire agricole de la Suisse*, 1900, pag. 159 e *Journ. Ind. Lait.*, 1901, p. 227 e 235.

(2) *Jour. Ind. Lait.*, 1900, pag. 185.

dopo l'esclusione più rigorosa possibile di bacteri, come era appunto il caso nelle sue esperienze.

Il Freudenreich fa inoltre osservare che le basse temperature impediscono notevolmente la produzione dei prodotti di decomposizione della caseina, i quali sono dovuti, senza alcun dubbio, all'azione dei bacteri; ora questi prodotti, secondo i lavori di Bondzynski [1], sono precisamente quelli che dànno ai formaggi d'Emmenthal il loro carattere proprio. Rivendica quindi l'ufficio preponderante nella maturazione ai fermenti microbici, che egli considera come necessarî per produrre la trasformazione della caseina [2].

Del pari il Boekhout e Otto de Vries avrebbero constatato che la galattasi da sola, senza la presenza dei fermenti microbici, non sarebbe sufficiente a produrre la maturazione del formaggio d'Edam [3].

Ma, non ostante questi attacchi di autorevoli scienziati, la teoria del Babcock e del Russel si è sostenuta, poichè i due autori hanno potuto constatare che alle basse temperature si ottengono dei prodotti migliori che alla temperatura abitualmente impiegata nella fabbricazione dei formaggi di Cheddar.

Anche i risultati delle esperienze da me eseguite nell'autunno 1906 e nell'inverno 1907 sui formaggi a pasta molle, tipi *quartirolo* e *crescenza*, sono una novella conferma della teoria degli enzimi.

Infatti, come si vedrà dai dati analitici più avanti esposti, nelle crescenze, maturate a bassa temperatura, la quantità di materia azotata solubile è notevolmente superiore a quella dei formaggi quartiroli, maturati a temperatura più elevata. Ora, se il processo di maturazione fosse determinato dai fermenti organizzati, si sarebbe dovuto verificare il contrario, vale a dire nei quartiroli avrei dovuto riscontrare una maggiore solubilizzazione della caseina che nelle crescenze, poichè i bacterî non agiscono alle basse temperature di maturazione a cui furono ottenute le crescenze.

Pertanto i risultati delle mie esperienze dimostrano che la maturazione dei tipi di formaggio da me studiati non è determinata da esseri organizzati; è logico quindi ammettere che essa sia dovuta a fermenti non organizzati, ossia agli enzimi del

---

[1] *Zur Kenntniss der chemischen Natur einiger Käsearten; Landw. Jahrbuch der Schweiz*, 1894, pag. 189.

[2] *Journ. Ind. Lait.*, 1902, pag. 285 e *Revue générale du lait*, 1901-02, p. 280, e 481.

[3] *Centralb. für Backt.*, II.te Abth., VII, 23, 1901, pag. 817, e *Revue générale du lait*, 1905-06, pag. 1, 25, 59 e 1906-07, pag. 1 e 248.

latte e del presame, e molto probabilmente alla galattasi e alla pepsina.

Naturalmente se si considerano queste due zimasi nei loro rapporti con la caseina, si comprenderà che le loro azioni non sono simultanee; la pepsina, la quale è capace di scomporre le sostanze albuminoidi sino ai peptoni, agirà sopratutto in mezzo acido, che è la condizione *sine qua non* della sua azione, mentre che la galattasi, la quale scompone le sostanze albuminoidi sino ai prodotti terminali di disaggregazione, cioè sino agli acidi amidati e all'ammoniaca, è impedita nella sua azione dall'eccesso di acidità ed essa non agirà che più tardi, quando la maggior parte degli acidi liberi sarà stata neutralizzata o distrutta. È stato infatti constatato che l'azione dissolvente dell'enzima proteolitico del latte è attivata in mezzo debolmente alcalino, pur svolgendosi anche in presenza di una debole acidità [1].

Da ultimo farò notare come da un recentissimo lavoro dell'Orla Jensen [2] risulterebbe che, contrariamente all'opinione anteriore dell'autore [3], la pepsina del presame non eserciterebbe alcuna azione dissolvente nel processo di maturazione del formaggio, ma l'influenza del presame sulla maturazione proverrebbe da una diastasi proteolitica diversa dalla pepsina, diastasi che l'Orla Jensen propone di chiamare *caseasi*, perchè sembra essere una diastasi particolare alla caseina, e che, secondo il Petry [4], sdoppierebbe la caseina con la produzione d'albumosi primarî e secondarî. Tale diastasi eserciterebbe la sua azione anche a bassa temperatura.

Che la pepsina non eserciti azione sensibile nel processo di maturazione, lo proverebbero anche le esperienze di Spallanzani e Bertozzi [5], i quali non hanno potuto accelerare in modo apprezzabile la maturazione del formaggio parmigiano mediante l'addizione di pepsina, tanto che sono arrivati alla conclusione che “ in riguardo all'azione della pepsina nella maturanza nulla possa dirsi di valevole a chiarirla „.

Ma d'altra parte, a favore dell'azione dissolvente notevole della pepsina del presame nel processo di maturazione del formaggio, abbiamo le esperienze del Babcock, Russel e Vi-

---

(1) *Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie*, V, 11-12, 1904 e *Revue générale du lait*, 1905, pag. 211.

(2) *Jour. Ind. Lait.*, 1907, pag. 588, e *Revue générale du lait*, 1907, pag. 272.

(3) *Annuaire agricole de la Suisse*, 1900, pag. 159.

(4) *Wiener klinische Wochenschrift*, 1906, pag. 143.

(5) *Le Stazioni sperimentali agrarie italiane*, 1904, pag. 945.

vian [1], i quali constatarono che, quanto più di presame si usava nella fabbricazione del formaggio di Cheddar, e tanto più questo diveniva ricco in sostanze azotate solubili e che l'addizione di pepsina al formaggio di Cheddar esercitava la stessa influenza che l'impiego di una forte dose di presame.

Queste esperienze furono confermate nel 1903 dal Van Slyke, Harding e Hart [2].

E recentemente Marcas e Huyge [3], mediante esperienze eseguite sull'azione della pepsina nella maturazione dei formaggi di Herve, hanno dimostrato che la pepsina esercita un ufficio assai utile, poichè le cagliate addizionate di pepsina diedero un tenore in prodotti azotati solubili superiore a quello delle cagliate preparate senza pepsina e constatarono che la solubilizzazione delle materie albuminoidi è sopratutto pronunciata durante le prime settimane che seguono la fabbricazione, quando cioè l'acidità della pasta è elevata. Ed è noto che la pepsina agisce in ambiente essenzialmente acido.

Molto probabilmente ricerche ulteriori decideranno definitivamente intorno alla questione. Ad ogni modo, sia che la diastasi del presame che agisce nel processo di maturazione si chiami pepsina, sia che si chiami caseasi, come vorrebbe l'Orla Jensen, si tratta sempre di un fermento non organizzato ad azione proteolitica e quindi rientriamo sempre nel campo della teoria del Babcock e del Russel. Ed è notevole il fatto come l'Orla Jensen medesimo, che è stato uno dei più fervidi fautori della teoria microbica, cominci ad ammettere [4] che la diastasi presamica, alla quale egli propone di dare il nome di caseasi, nelle specie di formaggio in cui la moltiplicazione dei bacteri liquefacenti è impedita sotto il torchio dall'acidificazione rapida o dalle alte temperature, sia la causa precipua della formazione di sostanze albuminoidi solubili, limitandosi a dire, in appoggio alla vecchia teoria, che nelle specie di formaggio in cui i bacteri liquefacenti possono svilupparsi, la tripsina di questi bacteri parteciperebbe pure, in grado più o meno elevato, a questo processo.

Riguardo poi ai fermenti lattici, ai quali si è voluto attribuire l'ufficio preponderante nel processo di maturazione dei formaggi, essi non eserciterebbero altro, a mio avviso, che una azione regolatrice nei primi momenti della fabbricazione del

---

(1) *Seventeenth Report of Wisconsin Agricultural Experiment Station*. Madison, 1900.

(2) *Bulletin* N. 233. *New-York Agricultural Experiment Station*. Geneva, 1903.

(3) *Revue générale du lait*, 1906, pag. 25, vol. VI.

(4) *Jour. Ind. Lait.*, 1907, pag. 588 e *Revue générale du lait*, 1907, pag. 272.

formaggio, nel senso di moderare o di impedire, mediante la produzione di acido lattico, le fermentazioni produttrici di gas, quali, ad es., la butirrica e la propionica, le quali sono capaci di provocare, mediante il gas da loro prodotto, il gonfiamento dei formaggi.

Essi inoltre, creando in pochissimo tempo un mezzo nutritivo assai acido, comprometterebbero l'esistenza e provocherebbero la morte d'una quantità di microbi preesistenti nel latte e che non possono vivere in un mezzo acido e determinerebbero in tal modo una purificazione del formaggio dai germi nocivi.

Parte sperimentale.

Le esperienze sui formaggi quartiroli e crescenze vennero eseguite nel modo che segue.

Anzitutto determinai la composizione chimica dei formaggi seguendo i metodi usuali:

L'*acqua* essiccando sino a peso costante una quantità nota di formaggio impastato con sabbia, previamente lavata e calcinata.

Il *grasso* col metodo del Gerber.

La *sostanza azotata* determinando l'azoto totale del formaggio col metodo di Kjeldahl e moltiplicando il peso dell'azoto trovato per il noto coefficiente 6,37.

Le *ceneri* incenerendo in capsula di porcellana una quantità nota di formaggio sino a scomparsa totale del carbone.

Determinata la composizione chimica dei formaggi, la sostanza azotata, alla quale corrisponde la quantità di azoto totale dei formaggi stessi, venne scissa nei suoi componenti, operando nel modo seguente:

20 grammi di formaggio, pesati esattamente, vennero spappolati in un mortaio di vetro e poi vi aggiunsi a poco a poco dell'acqua calda (a 35°-40°) sino ad avere un volume eguale press'a poco al doppio di quello del cacio. Ottenuta così una emulsione omogenea, lasciai riposare per mezz'ora, onde ottenere la penetrazione dell'acqua nelle particelle solide: la materia grassa allora si separa alla superficie in noduletti della consistenza e dell'aspetto del burro. Chiarificatosi il liquido, lo versai in un cilindro graduato della capacità di 500 cm³. lavando bene con acqua il mortaio. Completai poi con acqua il volume di 500 cm³. e lasciai in riposo sino a chiarificazione; si vengono

in tal modo a formare tre strati distinti: uno superiore, costituito dalla materia grassa; uno mediano, dato dalla soluzione acquosa del cacio; e uno inferiore, dato dalla caseina indisciolta. Con una pipetta levai ripetutamente il liquido acquoso, che filtrai con filtro a pieghe. Il liquido filtrato non è mai perfettamente limpido, anche versandolo reiteratamente sul filtro.

Il liquido filtrato, dato dalla soluzione acquosa del formaggio, venne trattato nel modo che segue:

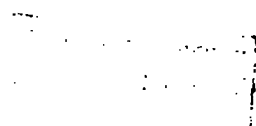
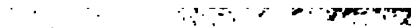
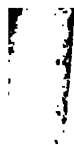
1° 50 cm³. vennero evaporati quasi a secco in un pallone Kjeldahl e poi in essi fu determinato l'azoto secondo il metodo usuale. Ottenni così l'*azoto solubile totale* del formaggio, che riferii a 100.

2° 50 cm³. introdotti in un matracino da 100 cm³. furono acidificati con alcune goccie di acido cloridrico concentrato e poi trattati con 30-40 cm³. di una soluzione di acido fosfowolframico o fosfotungstico al 20 %: in tal modo precipitano gli albumosi e i peptoni del formaggio, mentre restano in soluzione gli acidi amidati (leucina, tirosina, acido aspartico, ecc.). Completai con acqua il volume di 100 cm³. Dopo 30 minuti o poco più, se il precipitato si è depositato, si filtra: in 50 cm³. del filtrato, addizionati di circa ½ gr. di polvere di zinco per evitare i sussulti durante l'ebollizione e tirati quasi a secco, determinai l'*azoto ammidico* col metodo di Kjeldahl e lo riferii quindi a 100.

Il precipitato, dato dagli albumosi e peptoni, venne lavato, prima per decantazione e poi sul filtro, con acido solforico al 5 %, poi seccato in stufa di Gay-Lussac a 75°-80° e introdotto col filtro in un pallone Kjeldahl; vi determinai quindi l'azoto col metodo solito: *azoto degli albumosi e dei peptoni* o *azoto proteico*.

Dalla quantità di azoto ottenuta tolsi quella dell'ammoniaca del cacio, perchè questa è pure precipitata dall'acido fosfotungstico.

3° 50 cm³. dell'estratto acquoso del cacio vennero introdotti in un pallone da un litro, addizionati di 200 cm³. d'acqua e di 5 gr. all'incirca di ossido di magnesio spappolato prima con poca acqua in un mortaio e quindi sottoposti alla distillazione sino a che il liquido che distillava non ebbe più reazione alcalina. Nel distillato, raccolto sull'acido solforico $N/_{10}$, determinai l'*azoto dell'ammoniaca* spostata dall'ossido di magnesio, riferendolo poscia a 100.

Acidità fissa. — Per determinare l'acidità fissa del formaggio, ne spappolai 10 gr. in un mortaio di vetro, li ripresi poi con acqua bollita, versai il tutto in una bevuta, lavando

bene il mortaio con la stessa acqua, aggiunsi alcune goccie di soluzione alcoolica di fenolftaleina e poi titolai il liquido con potassa $N/_{10}$. Il cambiamento di colore deve persistere per 5 minuti, altrimenti la quantità di soluzione di potassa caustica impiegata non può essere ancora considerata come sufficiente. L'acidità fissa fu calcolata in acido lattico, sapendo che a 1 cm³. di alcali $N/_{10}$ corrispondono gr. 0,009 di acido lattico. Riferii poi a 100 il risultato ottenuto.

Acidità volatile. — Gli acidi volatili del formaggio vennero determinati come segue:

Spappolai in un mortaio di vetro 10 gr. di formaggio aggiungendovi a poco a poco dell'acqua; versai quindi il tutto in un matracio da un litro, aggiungendovi anche le acque di lavaggio, addizionai il liquido di 50-60 cm³. di acido solforico al 25 $^0/_{00}$ e di acqua in modo da arrivare alla metà circa del pallone e vi aggiunsi qualche pezzetto di pomice e di paraffina per evitare i sussulti e la formazione di schiuma durante l'ebollizione. Quindi distillai, riscaldando a fiamma diretta, 250 cm³. di liquido che vennero titolati con potassa $N/_{10}$ servendomi come indicatore della fenolftaleina; in seguito ripristinai nel pallone il volume primitivo con l'aggiunta di 250 cm³. d'acqua, tornai a distillare 250 cm³. di liquido che di nuovo vennero titolati con la potassa, e così di seguito sino a che la quantità di potassa necessaria per la neutralizzazione del distillato rimane costante, perchè allora essa va a saturare non gli acidi volatili del cacio, ma l'acido lattico che da ultimo distilla anch'esso, ma in modo costante.

Sommando poi le quantità di potassa impiegate nelle varie neutralizzazioni, potei calcolare il valore di acido butirrico equivalente alla potassa impiegata, sapendo che 1 cm³. di potassa $N/_{10}$ è uguale a gr. 0,0088 di acido butirrico. Riferii poi il risultato a 100.

Nella unita tavola sono riportati i dati analitici riferiti al formaggio secco.

Osservando i dati analitici della tavola, vediamo come nei formaggi crescenze maturate a bassa temperatura, la quantità di azoto solubile, espresso in $^0/_0$ del totale e riferito alla materia secca, sia notevolmente superiore a quello dei formaggi quartiroli, che maturarono a temperatura più elevata: ciò appunto dimostra come il processo di solubilizzazione della caseina in questi tipi di formaggio sia dovuto non ai bacteri, che non si sviluppano a bassa temperatura, ma molto verosimilmente agli enzimi, la cui azione non è impedita dalle basse temperature.

Questa maggior solubilizzazione della sostanza azotata nelle crescenze spiegherebbe anche, a mio avviso, il diverso aspetto fisico rispetto ai quartiroli, sebbene il metodo di fabbricazione delle une e degli altri sia all'incirca uguale.

Nelle crescenze infatti la pasta è assai più molle che nei quartiroli e talvolta è persino troppo fluida.

Un altro fatto che potrebbe spiegare questa differenza si è che nelle crescenze, come risulta dall'analisi chimica, la maturazione è assai estesa ma poco profonda, nel senso attribuito a queste parole dal Bondzynski, vale a dire che una forte quantità della caseina viene decomposta durante il processo di maturazione, ma la decomposizione si arresta alla formazione di peptoni. Si trovano infatti poche ammidi e poca ammoniaca. Il contrario avviene nei quartiroli.

Da ultimo ho voluto constatare se, analogamente a quanto avviene nei formaggi a pasta dura, il grasso non prenda parte al processo di maturazione. Per verificare questo, basta rivolgere lo studio sugli acidi volatili del formaggio, in quanto che, come hanno osservato diversi autori, fra i quali il Duclaux e il Windisch fra gli ultimi, la decomposizione che subisce il grasso durante la maturazione del formaggio è accompagnata da una graduale diminuzione della sua acidità volatile, diminuzione che in certi formaggi, specialmente a pasta molle, si riduce fino alla quasi totale scomparsa di essa.

Dalle mie ricerche risulta che il grasso nei formaggi quartiroli e crescenze non subisce, durante la maturazione, alterazioni sensibili, come lo dimostra il titolo degli acidi volatili, che è presso a poco uguale a quello del burro; la sostanza grassa adunque non prende parte alle radicali trasformazioni che subisce la caseina durante la maturazione.

Il grasso in questi formaggi fu separato col metodo di Fascetti e Ghigi [1], spappolando il formaggio con acqua calda (a 35°-40°), asportando poscia i globuli grassi separatisi alla superficie, sciogliendoli in etere di petrolio, evaporando questo e seccando il residuo. Sul grasso così separato determinai il titolo in acidi volatili col metodo di Reichert-Meissl-Wollny per l'analisi del burro, e l'indice di rifrazione a 35° col burrorefrattometro di Zeiss. — Ecco i risultati ottenuti:

	Numero di Wollny	Indice di rifrazione
Quartirolo.	27	46
Crescenza	26,7	45,5

[1] *Le Stazioni agr. sper. it.*, 1899, pag. 593.

Come si vede, il grasso, almeno per quanto riguarda il contenuto in acidi volatili, non si discosta in misura sensibile dalla composizione del burro: quindi il grasso nei formaggi quartirolo e crescenza non prende parte attiva alla maturazione e gli acidi volatili si formano specialmente a spese della caseina.

È probabile però che in altri tipi di formaggio a più lunga maturazione si avveri l'ipotesi di quelli che ammettono che il grasso subisca negli stadî più avanzati della maturazione, sebbene in piccola quantità, una trasformazione in glicerina ed acidi grassi per opera di un enzima speciale denominato *lipasi*, il quale o verrebbe secreto dai bacilli, o si troverebbe preesistente nel latte.

***

Riassumendo i risultati delle ricerche sopra descritte, posso dire che:

1° Nei formaggi crescenze, maturate a bassa temparatura (tra i 5° e 10° C.), la solubilizzazione della caseina è maggiore che nei formaggi quartiroli, maturati a temperatura più elevata (tra i 15° e 20° C.).

2° In questi due tipi di formaggio a pasta molle la solubilizzazione della caseina e, di conseguenza, la maturazione, è dovuta a fermenti non organizzati od enzimi, e molto probabilmente alla galattasi del latte e alla pepsina del presame.

3° Nei formaggi crescenze la produzione di peptoni è più estesa che nei formaggi quartiroli.

4° Il grasso in questi tipi di formaggio molle non subisce alterazioni sensibili: non partecipa quindi alla maturazione.

Dal Laboratorio di Chimica della R. Stazione Sperimentale di Caseificio in Lodi. — Agosto 1907.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 14 dicembre 1907.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° G. Gianoli: Sul modo di comportarsi delle sete nelle operazioni tintorie; 3° G. Morselli: Relazione della Commissione incaricata di riferire sullo stato attuale della denaturazione dell'alcool in Italia e sui provvedimenti da domandarsi al Governo per agevolare l'industria e il consumo dell'alcool; 4° F. Muraro: Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina.

Presidenza del prof. Gianoli. Sono presentate le domande a soci dei signori dott. Mario Vaccari di Milano e prof. Camillo Manuelli di Roma. Il Presidente, per incarico avuto dalla Commissione per gli studi sulle sete, comunica i risultati delle ricerche dirette a caratterizzare le sete del baco domestico di diverse provenienze per essere in grado di apprezzarne il valore dal punto di vista delle applicazioni tessili.

Il dott. Morselli presenta, con una relazione assai particolareggiata, le conclusioni della Commissione appositamente nominata in seguito alle comunicazioni dello scorso aprile per riferire sulle condizioni attuali della denaturazione dell'alcool e sui provvedimenti da chiedersi al Governo per favorire l'industria ad il commercio dell'alcool. Dopo alcune osservazioni del prof. Molinari, l'Assemblea approva le conclusioni della Commissione con quest'ordine del giorno:

" La Società chimica di Milano, udita la relazione dell'apposita Commissione incaricata di studiare le condizioni attuali delle denaturazioni dell'alcool in Italia, ne approva e fa proprie le conclusioni, facendo voti perchè esse per lo sviluppo industriale del nostro paese abbiano a trovare l'appoggio del Governo ed il concorde volere degli industriali.

In ultimo il dott. Muraro ha riassunto le sue ricerche sui veri e falsi tannati di chinina, dei quali ha determinato la composizione e la solubilità nell'acqua e nell'acido cloridrico.

Seduta del 28 dicembre 1907.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Giuseppe Bruni sul tema: Sui recenti progressi nello studio delle leghe metalliche dal punto di vista chimico-fisico.

Dopo aver richiamato brevemente l'importanza delle leghe metalliche specialmente per le loro applicazioni nella tecnica, ed ai pro-

gressi ottenuti nella loro conoscenza mediante l'applicazione dei metodi della metallografia microscopica, il conferenziere passa a trattare dei recenti progressi ottenuti in questo campo mediante lo studio dei fenomeni di solidificazione delle leghe fuse e delle trasformazioni cristalline che avvengono nelle leghe solide.

Egli trattò dapprima di tali fenomeni e sopratutto di quelli delle trasformazioni polimorfiche od allotropiche quali si presentano nei metalli puri ed illustrò specialmente il curioso esempio della cosidetta *peste* dello stagno.

Nel caso delle leghe metalliche si tratta anzitutto di studiare la loro costituzione intima, di sapere cioè se le leghe solidificate siano formate da un miscuglio meccanico dei cristalli dei singoli metalli o da un composto chimico o da cristalli omogenei misti dei componenti. Tale questione non si può in genere risolvere che assai incompletamente mediante lo studio microscopico degli elementi di struttura, mentre può essere risolto esaurientemente studiando l'andamento delle temperature di solidificazione col variare delle proporzioni dei componenti. Mostrando appropriati diagrammi il conferenziere provò come si possano distinguere i vari casi semplici suaccennati e gli altri più complicati che spesso risultano dalla sovrapposizione dei vari fenomeni. Mostrò poi come sulla struttura delle leghe solide possa grandemente influire la velocità di raffreddamento della massa fusa.

Per dare poi un esempio dell'importanza dei risultati a cui il metodo può condurre, illustrò il comportamento delle principali leghe di ferro e sopratutto come possano interpretarsi esattamente i fenomeni della tempra e della ricottura degli acciai.

Accennò poi ad altri metodi chimico-fisici che possono pure applicarsi e che conducono ai risultati in accordo coi precedenti.

Riconosciuta così la struttura intima di un grandissimo numero di leghe fra cui le più importanti per le applicazioni pratiche, resta aperta la via ad uno studio sistematico delle proprietà meccaniche di dette leghe in relazione alla struttura medesima, studio che finora non esiste.

Agli studi suaccennati presero parte chimici e fisici inglesi, francesi, tedeschi, russi, americani, ecc. e recentemente vi portarono un contributo sostanziale con un grandissimo numero di ricerche il professore Tammann di Göttingen ed i suoi allievi.

A questo proposito l'oratore lamentò che quantunque alcuni scienziati italiani abbiano preso parte alla formazione delle teorie di cui le ricerche suddette sono una delle applicazioni e intravedessero l'importanza delle applicazioni stesse non poterono mai intraprendere ricerche sperimentali in questo senso, causa la grande scarsità di mezzi di cui dispongono i laboratori delle nostre università e scuole superiori, mezzi che non possono neppur lontanamente competere coi mezzi ricchissimi di cui dispongono i congeneri istituti dell'estero.

Comunicazioni originali

L'INDUSTRIA DELLE TERRE RARE.

Conferenza del prof. **Vincenzo Fino**
tenuta nella seduta del 4 maggio 1907.

L'industria delle terre rare è quel nuovo ramo dell'industria chimica che ha per iscopo l'estrazione degli ossidi dei metalli rari terrosi da certi minerali di costituzione molto complessa; i quali ossidi hanno attualmente un largo impiego nell'illuminazione ad incandescenza.

La storia di quest'industria si può scindere in due periodi: il primo comprende un secolo e fù il periodo di ricerche fatte a puro scopo scientifico, il secondo data da venti anni circa ed è quello nel quale nacque e si sviluppò questa nuova industria. Il secondo fu una fortunata conseguenza del primo, ed il merito maggiore spetta indubbiamente alla schiera di scienziati che senza vantaggio diretto dedicarono il loro ingegno, la loro attività al progresso della scienza pura. Ma un gran merito spetta pure a colui che non a caso, ma con pazienti ed intelligenti ricerche seppe trovare una pratica applicazione al patrimonio scientifico accumulato dai suoi predecessori, e questi fu il barone Auer von Welsbach.

Il primo periodo comincia verso la fine del secolo diciottesimo, colla scoperta dell'ossido di zirconio in un minerale dell'isola Ceylan fatta da Klaproth nel 1789. Gadolin isolava nel 1794 da un minerale di Yitterby un nuovo ossido metallico che chiamò ittria. Vauquelin trovava nel 1897 nello smeraldo di Limoges la glucina (ossido di glucinio).

Nel secolo scorso, Hatchett e Ekeberg (1801-1802) scoprivano l'anidride tantalica in un minerale di Kimito e Ytterby; nel 1804 Hisinger, Berzelius e Klaproth l'ossido di cerio, nel 1828

Berzelius l'ossido di torio, Mosander (1839) l'ossido di lantanio e nel 1843 gli ossidi di erbio e terbio, Rose (1844) l'anidride niobica, Marignac (1878) l'ossido d'itterbio; e per tacere di altri ossidi, Auer (1880) separava dall'ossido di didimio di Mosander due ossidi, quello di praseodidimio e di neodidimio.

Tutti questi ossidi costituiscono i principali componenti della classe delle terre rare. Sebbene queste si trovino quasi sempre più o meno associate nelle specie mineralogiche, tuttavia si potè constatare una preferenza di aggruppamento fra di esse, di guisa che si possono dividere nei seguenti gruppi:

1° Glucina	
2° Terre ceriche . . .	ossido di cerio „ „ lantanio „ „ neodidimio „ „ praseodidimio „ „ samario, gadolino, ecc.
3° Terre ittriche . . .	„ „ ittrio „ „ erbio „ „ terbio „ „ itterbio „ „ scandio, tulio, ecc.
4° Terre della torina	„ „ torio „ „ zirconio
5° Anidridi.	tantalica niobica.

La regione classica dei minerali contenenti queste terre rare è la penisola scandinava, però si trovarono successivamente in moltissime altre località del vecchio e nuovo continente; sono quindi più sparsi in natura di quanto prima si credeva. Il loro numero s'accresce continuamente, oggidì se ne conoscono, fra le più accertate, più di un centinaio. Esse non si trovano, meno rare eccezioni, accumulate in grandi masse, ma piuttosto disseminate in piccolissimi nuclei nei graniti, gneiss, pegmatiti, sieniti e dioriti. Si presentano cristallizzate od amorfe, ed hanno per caratteristica, se si eccettua il berillo, un elevato peso specifico tra 4 e 6; in certi casi raggiunge 8 a 9.

Data la composizione molto complessa e molto variabile di queste specie mineralogiche, il lavoro di classificazione non fu nè facile nè sicuro. La maggior parte dei mineralisti e degli analizzatori quando scopriva uno di questi minerali in una nuova

località, credeva di aver a che fare con una specie nuova. Altri studiandoli più accuratamente poterono constatare che molte credute specie non erano che varietà di una sola. Citerò un caso solo, quello della monazite che divenne la specie più importante dal punto di vista industriale. Essa comprende le credute specie denominate turnerite, mengite, edwarsite, eremite, crytolite, fosfocerite, urdite, kararfveite e monazitoide.

Io citerò soltanto fra i silicati il berillo, silicato di alluminio e glucinio, lo zircone, silicato di zirconio, la torite e l'orangite che sono essenzialmente silicati idrati di torio, la cerite e l'ortite silicati di terre ceriche, la gadolinite silicato di terre ittriche, cerice e di glucinio.

Fra i fosfati, la monazite fosfato di terre ceriche e torio, il xenotimo fosfato di terre ittriche. Fra i niobati e tantalati di terre rare abbiamo la fergusonite, l'aeschinite, la samarskite, la columbite, l'euxenite, l'yttrotantalite e tantalite; fra i titanati, l'yttrotitanite; fra gli uranati la bröggerite e la cleveite; fra i carbonati la lantanite e la parisite e fra gli ossidi la torianite.

L'ossido di torio che è quello che più ci interessa, fu trovato in almeno cinquanta specie mineralogiche.

Contemporaneamente alle ricerche mineralogiche procedeva il lavoro di separazione delle terre rare in essi contenute. Esso si presentava irto di difficoltà per l'analogia di proprietà chimiche, cosicchè era cosa ardua l'isolarli in specie chimicamente pure. I prodotti che si credevano puri erano e sono soventi volte miscugli di parecchie specie chimiche.

I metodi di separazione di questi ossidi variano a seconda dei minerali sui quali si opera ed in generale costituisce un lavoro lungo e delicato. Noi non possiamo descriverli anche sommariamente, diremo solo che essi sono per lo più fondati su precipitazioni e cristallizzazioni frazionate e per la loro identificazione giova in molti casi l'osservazione spettroscopica.

I minerali contenenti terre rare ed i prodotti chimici ottenuti da questi ossidi sino al 1885 presentavano un puro interesse scientifico (accresciuto in questi ultimi tempi per la constatata radioattività del torio e radiotorio, e perchè molti fra i minerali che li possono fornire contengono elio), poichè data la piccola quantità di materia disponibile essi hanno un prezzo elevatissimo, e nelle collezioni dei laboratori di chimica essi si trovavano come sostanze preziose quanto e più dell'oro, nè si sarebbe sognata per essi una pratica applicazione. [1]

---

[1] Cito un solo esempio: l'ossalato di torio nel prezzo corrente del 1889 di Schuchardt, di Goerlitz, era segnato a marchi 5 il grammo mentre ora vale 10 cent.

In quel frattempo l'Auer von Welsbach, allievo di Bunsen, lavorava nel laboratorio del prof. Lieben all'Università di Vienna. Chimico molto abile, nel corso di ricerche ben condotte sulle terre rare, era riuscito ad isolare, come già dicemmo, due nuovi ossidi dall'ossido di didimio, cioè l'ossido di neodidimio e l'ossido di praseodidimio.

Nell'eseguire questo lavoro egli ebbe agio di constatare che gli ossidi delle terre rare arroventati emanano una luce vivissima. Questo fatto veramente era già stato osservato da altri valenti chimici, fra cui il Berzelius stesso. Egli pensò di trarne partito per la costruzione di lampade ad incandescenza, servendosi come sorgente termica di una lampada di Bunsen, invece del dardo ossidrico come prima si adoperava, e per dare all'ossido la maggior superficie possibile riducendo ad un minimo la quantità, imbevette una reticella di garza di cotone con una soluzione di nitrati di queste terre rare, e successivamente essiccandola ed incenerendola ottenne un residuo di ossido che conservava la forma primitiva della reticella. Egli intanto constatava che una reticella di ossido di lantanio forniva una luce intensa quando è arroventata; ma la reticella dopo qualche giorno si riduceva in polvere. La sua gioia fu di breve durata. come raccontò egli stesso. Provò ad aggiungere dell'ossido di magnesio a quello di lantanio. La reticella non cadeva più in polvere, ma dopo 70 od 80 ore di riscaldamento diventava translucida, vetrosa, perdeva la sua porosità e forniva molto meno luce. Altro insuccesso.

Ricorse allora all'ossido di zirconio in miscuglio con altri ossidi rari. La luce era costante per qualche centinaio di ore.

Egli pensò subito ad assicurarsi, con brevetti presi in tutti i paesi d'Europa, la sua invenzione. In Italia il suo brevetto fu domandato nel febbraio 1886. In questi primi brevetti sono indicati diversi miscugli — d'ossidi di lantanio, ittrio, zirconio, magnesio, ma non di torio; quest'ultimo è indicato, cogli ossidi di erbio, neodidimio da aggiungersi ai precedenti in un brevetto completivo di sei mesi dopo. In questi brevetti non è detto chiaramente quale miscuglio sia da preferire.

Intanto malgrado lo scetticismo di molti egli potè raccogliere capitali e fondare uno stabilimento a Atzgersdorf presso Vienna, dove si prepararono le prime reticelle che portano il suo nome, ed in questa bisogna fu coadiuvato efficacemente dal direttore dello stabilimento dott. Haitinger.

Ma un tipo soddisfacente di reticelle non era trovato. I capitalisti perdettero presto ogni fiducia nell'invenzione e si chiuse

la fabbrica. L'Auer non si perdette d'animo. Sorretto da qualche capitalista fedele, potè comperare lo stabilimento e rimettersi a sperimentare. Dopo immani fatiche riuscì a constatare che l'ossido di torio era quello che dava i migliori risultati, ma con grande sua sorpresa vide che man mano che preparava un ossido di torio più puro, la luce scemava, tanto che riuscì col prodotto chimicamente puro ad ottenere una luce pari a sole due candele, mentre quello impuro dava una luminosità incomparabilmente maggiore. Esaminò quale era la sostanza che si trovava associata e constatò essere il cerio. Dopo una serie numerosa di tentativi potè assodare che 1 % circa d'ossido di cerio associato al 99 % d'ossido di torio forniva il miglior risultato, che cioè la luce era tre volte maggiore di quella delle precedenti reticelle poste in commercio. Si fecero molte ipotesi per spiegare questo fatto singolare, ma finora nessuna spiegazione è soddisfacente. Questo solo si sa che coll'associazione di due o più ossidi si ottiene un risultato migliore che con un ossido solo.

Il successo era assicurato. Nel 1891, l'Auer prese altri brevetti, dove però non indicò la composizione precisa delle reticelle. Le prime reticelle si vendettero a L. 3 e le lampade a L. 15.

Vennero presto le contraffazioni e l'êra dei processi, e l'Auer non potè raccogliere i benefici della sua invenzione nella misura che poteva sperare.

La fabbrica sua iniziò un lavoro intenso, ma non poteva produrre a sufficienza del nitrato di torio per la richiesta delle reticelle. La ragione consisteva nella rarità e nel prezzo della materia prima, che era la torite e l'orangite della Norvegia. Questi due minerali contengono rispettivamente il 50 e il 70 % circa d'ossido di torio.

I prezzi di questi minerali salirono a altezze favolose, la torite fu pagata sino a 625 lire il chilogramma (mentre scese poi a L. 100 il kg.), e l'orangite 750 lire. La ricerca di questi due minerali fu attivissima, febbrile, ma non si riuscì, secondo Böhm [1], che ad estrarne circa 2000 kg. La monazite con 5 a 10 % di ossido di torio fu pagata sino a L. 37,5 il kg.

La monazite in quell'epoca era stata trovata in diverse località degli Stati Uniti. Sin dal 1879 l'Hidden aveva constatato che si trovava nelle sabbie di certi fiumi della Carolina del Nord (di dove si era antecedentemente estratto dell'oro), in quantità variabili minime sino al 1-2 %. Mediante trattamenti eguali a

---

[1] Böhm, *Die Chemische Industrie*, 1906, pag. 451.

quelli per la separazione meccanica dell'oro si riuscì ad avere sabbie col 65-75 % di monazite.

Nel 1887 egli ne aveva già raccolto 12 tonnellate nel distretto di Brindletown. Questa scoperta aveva dato occasione ad un impianto per l'estrazione dell'ossido di torio per conto della Società Welsbach Light Company a Gloucester N. Y.

Nel 1893 all'Esposizione di Chicago comparivano i prodotti di questa fabbrica. — Fu una vera rivelazione — uno stupore per i chimici il vedere delle quantità non minori di 250 grammi ed altre di parecchi chilogrammi di sali di cerio, lantanio, praseodidimio, neodidimio, torio e zirconio in un grado di purezza fin allora forse mai raggiunto. Quella fabbrica aveva in quell'epoca già fabbricato oltre mille chilogrammi di sali di lantanio, altrettanti di zirconio, parecchie centinaia di chilogrammi di sali di torio, e parecchie tonnellate di sali di cerio.

Nel 1894 se ne estrasse in molte località della Carolina del Nord per un valore di circa 180.000 lire, tanto che se ne spedì anche in Europa alla Ditta Auer, a Vienna e ad Amburgo.

In Germania si iniziò tosto la lavorazione in diverse fabbriche.

La composizione di un campione di monazite della Carolina del Nord risultò essere secondo Shapleigh:

Ossido di cerio	28,30
„ di didimio	15,77
„ di lantanio	13,29
„ di torio	5,62
Anidride fosforica	26,03
„ titanica	3,23
„ silicica	1,42
Ossido di ferro	1,67
Altri ossidi	4,19

Fortunatamente l'assidua ricerca della monazite diede risultati insperati. Derby aveva trovato questo minerale nelle sabbie della spiaggia marina tra Pernambuco e Rio Janeiro nel Brasile, e Gorceix nelle sabbie dei fiumi e nelle alluvioni aurifere e diamantifere nell'interno di quel paese. L'estrazione e la lavatura venne tosto attivata su larga scala. Nei mesi di agosto, settembre e ottobre nel 1895 se ne estrassero complessivamente 200 tonnellate, e si è calcolato che dalla sola costa brasiliana si possa ritrarre circa 50.000 tonnellate di monazite lavata. Questa scoperta portò un nuovo vigoroso impulso alla fabbrica-

zione del nitrato di torio in Europa. Nel 1903 il Brasile esportò 2000 tonnellate di monazite, mentre gli Stati Uniti non ne esportarono che 400 a 500 tonnellate.

La monazite fu poi trovata in molte altre località dell'America, in Australia, in Africa ed in Europa, particolarmente in Russia, cioè negli Urali.

Nell'isola di Ceylan nel 1904 fu trovata la torite e la torianite, nuovo minerale col 72 al 79 % d'ossido di torio. Questi minerali si incontrano nei letti dei fiumi in forma di sassi accumulati in tasche dove se ne può estrarre da poche oncie ad alcune libbre. L'estrazione è molto faticosa e si fa in epoche di siccità. Di torite se ne è trovata poca, nel 1905 se ne è trovato un zentner del valore di 300 rupie. Invece si è estratto 177 zentner di torianite del valore di 74.315 rupie. Ma le speranze di una regolare estrazione e commercio vanno scomparendo. Infatti nei primi tre mesi del 1906 se ne spedirono in Europa solo 11 zentner pel valore di 7793 rupie.

La torianite è venduta sino al doppio del valore che avrebbe per l'estrazione del torio, perchè essa è comperata da istituti scientifici per l'estrazione del radio e dell'elio. Ramsay particolarmente si è occupato di queste ricerche.

La torianite ha un peso specifico di 9,32 e contiene secondo una analisi recente:

Ossido di torio	72,24
Terre ceriche	8,04
Ossido di zirconio sino a . . .	3,68

Trattamento della monazite. — I metodi di estrazione e purificazione dell'ossido di torio sono tenuti segreti dai fabbricanti, ma devono certamente essere fondati su lievi modificazioni di processi conosciuti. Secondo Böhm [1] il procedimento più comune consiste sostanzialmente in quattro periodi di lavorazione, cioè la disaggregazione, l'arricchimento, la purificazione dell'ossido di torio e la fabbricazione del nitrato.

La disaggregazione si opera sulla monazite in polvere, cioè macinata se occorre, trattandola con acido solforico concentrato. Si scalda per parecchie ore ad una temperatura vicino al punto di ebollizione dell'acido, quindi le fabbriche devono essere lontane dalle abitazioni od esser fornite di apparecchi d'assorbimento dei vapori acidi. La massa si rapprende poco a poco in

---

[1] Böhm, *Die Chemische Industrie*, 1906, pag. 452 e seguenti.

pasta densa e si può portare a secco. Si lascia raffreddare, si pesta la massa e si getta in acqua raffreddata a 0°. In soluzione si hanno le terre rare allo stato di solfato con acido fosforico libero. Il residuo è costituito da silicati, silice, zircone, anidride titanica e ferro magnetico.

L'arricchimento si fa trattando la soluzione con una quantità di soda, o meglio di magnesite in quantità tale da precipitare solo un sesto circa della quantità delle terre rare allo stato di fosfato. In questa porzione si trova quasi tutto il fosfato di torio ed una parte dei fosfati delle altre terre rare.

Il precipitato si tratta con acido cloridrico diluito; questo non scioglie sensibilmente il fosfato di torio, ma scioglie i fosfati delle terre ceriche. Il residuo insolubile si tratta con acido cloridrico abbastanza forte, e successivamente si precipita con acido ossalico in soluzione concentrata e a caldo.

Quest'ossalato di torio impuro fu fabbricato industrialmente in America per spedirlo in Europa invece della monazite, poi si sospese la fabbricazione ed ora si pensa a ripristinare colà questa lavorazione.

Il precipitato di ossalati si raccoglie, si lava e si pone a digerire a caldo in una soluzione di carbonato sodico. Il torio passa allo stato di carbonato, il quale con un eccesso di carbonato di sodio a freddo si scioglie, mentre le terre ceriche passate allo stato di carbonato non si sciolgono e rimangono come prodotto secondario. Nelle fabbriche vengono adoperate per fabbricare quel po' di nitrato di cerio che occorre per le reticelle ed intanto si spera di trovare altre applicazioni di esso [1].

Dalla soluzione sodica si precipita l'ossalato di torio con un acido e quindi si tratta con soda caustica questo precipitato e si ottiene l'idrato di torio al 90 % circa di purezza.

Questo idrato viene ancora purificato traducendolo in solfato, si disidrata, poi si tratta con venti volte circa d'acqua a 0°.

---

(1) Una nuova applicazione fu trovata dall'Auer stesso, il quale, studiando le curiose proprietà dei metalli rari terrosi, è riuscito nel 1903 a preparare delle leghe di ferro, nichelio e cobalto coi metalli rari che collo strofinamento o coll'urto con un corpo duro mandano scintille. È specialmente il lantanio ed il cerio e quest'ultimo in lega col 30 % di ferro che ha dato buoni risultati. La fabbricazione di quest'ultima lega sarà attivata prossimamente nello stabilimento dell'Auer in Treibach (Carinzia) dove recentemente una nuova Società la *Treibacher chemische Werke*, si è costituita con un capitale di un milione di corone.

Un'altra applicazione delle terre ceriche fu trovata recentemente dal prof. Garelli dell'Università di Ferrara, cioè egli riuscì coi nitrati ottenuti da tale prodotto a conciare in breve tempo le pelli ed anche a tingerle valendosi dell'azione ossidante dei sali cerici su certi composti aromatici. (Vedasi Rend. Accad. Lincei, seduta 7 aprile 1907, e Accad. di Scienze, Ferrara, 4 aprile 1907.

La soluzione scaldata al tiepido lascia precipitare il solfato idrato di torio che è quasi insolubile. Si raccoglie, si disidrata di nuovo coll'arroventamento e poi si ridiscioglie nell'acqua a 0°. Si ripete questo trattamento finchè si ha un solfato di torio puro. In questo modo non si ha più bisogno di reattivi, ma solo di carbone e mano d'opera.

Il solfato di torio si può tradurre in idrato con soda caustica a caldo, quindi si può lavare e sciogliere in acido cloridrico, si precipita con acido ossalico e l'ossalato ben lavato si traduce in idrato di torio mediante soda caustica a caldo. Si decanta, si lava ed occorrendo si ridiscioglie e si precipita di nuovo con ammoniaca e si passa alla *filter presse.*

A questo punto l'idrato è abbastanza privato dell'acido solforico. Allora si scioglie in acido nitrico pure in capsule di porcellana e si evapora sino a che contenga il 49 % di ossido di torio. Se si fa cristallizzare da una soluzione si può avere con 12 molecole d'acqua, invece quello ottenuto a 100° contiene 4 molecole e 47,84 % di ossido di torio puro. Le fabbriche americane e quella viennese di Auer vendono il nitrato in soluzione concentrata detto *fluido.*

Il modo migliore per constatare la sua purezza è quello di imbevere una reticella e determinare il potere illuminante (esso non deve essere superiore da 2 a 4 candele) e la luce deve essere rossastra. Se dà una luce bianca non è abbastanza purificato.

Quando il nitrato di torio si estraeva dalla torite ed orangite valeva circa L. 2500 il kg. Allorchè si iniziò la fabbricazione colla monazite della Carolina discese tosto a prezzi molto più bassi, infatti:

nel 1895	era sceso	a L.	500
nel 1896	„	„	115
nel 1898	„	„	50
nel 1906	„	„	34

Una tonnellata di monazite al 5 % valeva, 10 anni sono, L. 1900, ora non vale più che circa 700 lire, e dato che un litro di sabbia monazitica commerciale pesi 3 kg., un metro cubo vale circa L. 2100. Da una tonnellata di sabbia monazitica al 5 % d'ossido di torio si può ricavare 80 kg. di nitrato di torio.

Il consumo annuo di monazite si calcola in 2000 tonnellate e ad Amburgo ne esiste una riserva di 12.000 tonnellate.

La produzione annuale di nitrato di torio si calcola ad almeno 150.000 kg., il qale a L. 35 rappresenta un valore di L. 5.250.000. Il valore delle reticelle deve superare 11 milioni di lire. Il Witt calcolava che nel 1901 la produzione e consumo annuale ammontasse a 30 milioni di pezzi, ora è certamente aumentata.

Il maggior numero di fabbriche esiste in Germania, ve ne sono in Austria, in Francia e nell'America del Nord.

Se la materia prima si potrà avere in quantità da altre provenienze, come si spera, perchè fu trovata in tutte le parti del nostro globo, quest'industria non potrà che continuare a svilupparsi.

Ora, si raccolgono le reticelle usate e con queste si ripristina il nitrato e questa utilizzazione ha contribuito a far abbassare i prezzi

Si sono già fatti tentativi di fabbricazione di nitrato di torio in Italia e già esistono fabbriche italiane di reticelle ad incandescenza.

Quale contributo hanno portato i chimici italiani agli studi sulle terre rare ed all'industria relativa?

I mineralisti ed i chimici hanno trovato anche in Italia minerali contenenti terre rare. Io citerò in prima linea il compianto prof. Cossa che analizzò la columbite di Craveggia in Val Vigezzo, e vi trovò complessivamente 78,52 di anidride niobica e tantalica, e fece interessanti ricerche sulla diffusione in natura delle terre ceriche. In altri minerali di quella stessa località credette di aver rinvenuto dell'aeschinite e della samarskite [1].

Il compianto prof. Piccini esaminò un altro minerale di Craveggia che accompagna la columbite predetta e vi trovò, oltre l'anidride tantalica e niobica, le terre ceriche e ittriche ed anche della torina.

Pisani trovò la gadolinite nel granito di Baveno. Tacconi dello zircone e parisite nel granito di Montorfano. Uzielli trovò lo zircone nelle sabbie della spiaggia del Tirreno. Il prof. Artini si occupò pure di minerali di questo genere nel granito di Baveno. Il von Rath trovò l'ortite come elemento accessorio nella tonalite (varietà di diorite quarzosa) del monte Adamello. Nel Canton Ticino fu trovata la monazite ad Olivone ai piedi della Greina, ed al Gottardo. Il dott. Magri dell'Università di Pisa

---

[1] I dottori Schiapparelli e Peroni poterono constatare le terre ceriche nell'urina umana.

trovò recentemente il torio nei fanghi dei bagni di Lucca. Vi ha quindi da sperare che possano trovarsi tali minerali in altre località delle nostre Alpi.

Io mi auguro che l'attenzione dei mineralisti, dei chimici e degli industriali italiani si rivolga a questo ramo di studi e possa condurre a nuove conquiste.

IL PROBLEMA DELL'INSEGNAMENTO CHIMICO-TECNOLOGICO

Lettura del prof. **Luigi Gabba**
fatta nella seduta del 23 novembre 1907.

EGREGI COLLEGHI,

Permettetemi un richiamo ai precedenti convegni in cui si trattò l'argomento sul quale mi prendo la libertà di richiamare ancora la vostra attenzione. Nel 1900 il nostro socio prof. R. Nasini scriveva al presidente della Società Chimica di Milano, professore A. Menozzi, additandogli le lacune del nostro insegnamento chimico e la necessità di colmarle e invitando la Società nostra a prendere in esame le sue idee. Nella prima riunione della nostra Società esse vennero ampiamente esaminate e dalla discussione emerse che oltre le lacune segnalate dal nostro collega, altre ve n'erano di cui non era possibile disinteressarsi. La Società Chimica deliberò allora di nominare una Commissione incaricata di riferire sulle condizioni dell'insegnamento chimico universitario. La Commissione che era composta dei prof. Cossa, Körner, Nasini e Paternò e di me come relatore, presentò la sua relazione nel 1901. Questa relazione che fu unanimamente approvata concludeva colle seguenti proposte:

1° Istituzione di cattedre distinte di chimica inorganica, di chimica organica e di chimica fisica.

2° Aumento della durata dello studio pratico, e rendere questo più efficace, sia migliorando l'impianto e il corredo dei laboratori, sia adibendo ai laboratori il personale sufficiente per dirigere e sorvegliare il lavoro pratico.

3° Organizzazione della sezione chimico-tecnica nelle scuole di applicazione degli ingegneri.

4° Promuovere le scuole elettro-chimiche dotandole convenientemente e ritenendo che il loro indirizzo sia prettamente scientifico.

Questa stessa relazione fu portata al Congresso di Chimica applicata tenuto nel 1902 a Torino; quivi come ognuno dei presenti si ricorda, convennero molti dei nostri più autorevoli colleghi cominciando dal nestore dei chimici italiani il prof. Cannizzaro, e convennero anche molti distinti industriali chimici italiani. Il Congresso in seguito ad una discussione viva alla quale presero parte scienziati e tecnici fu unanime nell'adottare un ordine del giorno proposto dal prof. Cannizzaro e da me in cui si raccomandava la organizzazione di una sezione speciale per gli ingegneri chimici nelle scuole d'applicazione degli ingegneri nelle quali, come in quelle di Milano e Torino esiste già la sezione per gli ingegneri industriali.

Questo, come diceva, avveniva nell'autunno del 1902: l'idea aveva indubbiamente ottenuto l'adesione di molti e molto competenti; ma fu un'adesione puramente platonica, nessuno vi fu che la raccogliesse ufficialmente e la portasse là dove si puote ciò che si vuole.

E si venne al 1907: nello scorso autunno come tutti sanno la Società Italiana pel progresso delle Scienze indisse il suo primo Congresso in Parma. Mi parve questa un'ottima occasione da cogliere: là convennero numerosi i più autorevoli fra i nostri colleghi, mi parve quindi che quella era una sede opportuna per richiamare la loro attenzione sull'argomento dell'educazione scientifica dei giovani chimici. Mi induceva inoltre a ciò un complesso di ragioni, in primo luogo il fatto che nei cinque anni trascorsi dopo il Congresso di Torino nessun passo si era fatto nell'indirizzo consigliato dall'ordine del giorno allora adottato con tanta concordia di scienziati e di industriali; in secondo luogo il fatto che gli stessi industriali, quelli mi intendo che apprezzano i vantaggi di associare la scienza all'industria, sentono il bisogno di trovare in paese il personale ben preparato allo studio dei problemi svariati offerti dalle loro industrie. Per ultimo ha decisamente influito a persuadermi dell'opportunità di ripresentare la questione ai colleghi la considerazione che alle industrie chimiche italiane va allargandosi sempre più l'orizzonte e che non mancherà certo l'occasione di collocare vantaggiosamente il capitale di cognizioni ed esperienze posseduto dai giovani chimici che si andranno allevando nelle scuole di cui desidero avvenga presto l'organizzazione.

Lo studio chimico universitario non è in grado di far ciò, nè d'altra parte è questo il suo compito. È necessario che i gio-

vani chimici destinati all'industria abbiano una preparazione sui generis: e siccome il nostro paese nell'attuale momento non porge l'opportunità per tale preparazione si capisce benissimo come presso di noi le industrie chimiche non abbiano raggiunto uno sviluppo paragonabile a quello di cui possono rallegrarsi altre industrie. Questo è, per esempio, il caso delle industrie meccaniche.

Non per un puro diletto statistico ma bensì nell'intento di rintracciare nell'analisi dei dati statistici qualche criterio e ammaestramento utile io ho fatto lo spoglio dei risultati del concorso al premio Brambilla che annualmente si conferisce dal Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere *a chi abbia introdotto in Lombardia un nuovo trovato od un nuovo processo dal quale il paese possa trarre un vantaggio reale e provato:* dal 1870 al 1905, 320 concorrenti, dei quali 172 appartenevano alle industrie meccaniche, 70 alle industrie chimiche, 78 ad altre industrie. Dei 90 premiati 60 appartenevano alle industrie meccaniche e solo 30 alle industrie chimiche. Cosa prova questo risultato? Le condizioni migliori di sviluppo delle industrie meccaniche in confronto delle chimiche, e la ragione di questa differenza principalmente sta in ciò che nelle nostre scuole degli ingegneri, la preparazione degli ingegneri meccanici risponde perfettamente allo scopo di preparare un personale capace di entrare nell'industria e di portarvi un contributo efficace di cognizioni teorico-pratiche.

Per le industrie chimiche niente o ben poco di tutto questo.

La necessità di por mano all'organizzazione dell'insegnamento superiore chimico tecnico si impone dunque ancora come si imponeva sette anni or sono quando noi ne parlavamo in questa stessa sala: ma oggi io soggiungo che la necessità è ancor più imponente: migliori sono oggi le condizioni che il paese offre per l'introduzione di nuove industrie chimiche sia per il sempre crescente significato che vanno prendendo gli impianti per trasporto d'energia elettrica sia perchè va continuamente crescendo il numero di quelle di cui può convenire l'introduzione in Italia. Aggiungasi a ciò una considerazione di tutt'altro ordine ma però non meno concludente ed è questa che il problema dell'insegnamento chimico tecnico venne e viene all'estero continuamente studiato e che da quanto si fece colà si possono trarre nozioni e criteri dai quali noi possiamo trarre utile partito, perchè lo scopo che si volle raggiungere e si è raggiunto all'estero è identico a quello che noi dobbiamo proporci in Italia, cioè quello di avvicinare l'industria alla scienza ottenendo quel connubio di

cui avvantaggeranno ambedue portando con sè come conseguenza diretta il progresso dell'industria e la prosperità economica del paese.

Per l'Italia il fare un piano organico di studi per i chimici industriali o per gli *ingegneri chimici*, come io preferirei chiamarli, non è compito difficile perchè a noi non manca la base su cui fondare la desiderata organizzazione degli studi chimico-tecnici. Questa base la offrono le scuole d'applicazione degli ingegneri e segnatamente quelle in cui esiste la sezione per gli ingegneri industriali. Anche all'estero, in Svizzera, Germania, Inghilterra ed America la scuola pei chimici tecnici è innestata sulla scuola degli ingegneri perchè i politecnici non sono infine altro che scuole degli ingegneri, e tali sono del pari gli istituti tecnologici come quello di Londra e di Boston.

Ma in Italia, come a suo tempo ho messo in evidenza nella mia relazione di cinque anni or sono e come già dissi testè, si è fatto poco per favorire in genere l'educazione chimica dei giovani e si è fatto nulla per quella dei chimici tecnici; malgrado le sollecitazioni di scienziati e insegnanti autorevolissimi il Governo si è poco o punto adoperato a che le università soddisfacessero meno incompletamente il loro compito e che venissero esauditi i giusti reclami circa i locali, le dotazioni, il personale docente e assistente; eppure la nostra scienza andò continuamente progredendo, e le sue applicazioni andarono continuamente estendendosi ed insinuandosi perfino nelle stesse funzioni del Governo locale e centrale.

Il primo in Italia a intuire la necessità di una specializzazione degli studi chimici fu il prof. Brioschi fondatore e direttore per ben 34 anni del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano. L'Istituto nostro comprendeva nei suoi primordi la sezione degli ingegneri civili ed architetti e quella degli ingegneri meccanici. Nel 1873 il Brioschi sostituì a questa denominazione quella di Sezione per gli Ingegneri industriali.

“ Questo cambiamento, così egli scriveva, è suggerito dal desiderio di estendere e introdurre in questa Sezione alcuni insegnamenti relativi ad altre industrie oltre le meccaniche propriamente dette cioè alle industrie chimiche e metallurgiche. „

Nel Brioschi esisteva dunque in germe l'idea di avvicinarsi al tipo dei politecnici tedeschi; ma non gli pareva però che la imitazione completa di tale tipo fosse allora matura per l'Italia; egli, e forse aveva ragione, credeva che le condizioni del paese non consentissero ancora quella specializzazione. Tutto ciò che egli credette di fare in questo indirizzo fu l'introduzione dell'in-

segnamento della Chimica tecnologica e delle esercitazioni in questa materia per gli allievi ingegneri industriali.

Nel 1897 il Brioschi accettò l'idea di fare un passo più in là ma la sua morte avvenuta in quell'anno stesso ne impedì l'attuazione: l'idea venne ripresa dal suo successore prof. Colombo; ed ecco in che modo: istituendo cioè un corso complementare di Chimica tecnologica e di esercitazioni pratiche per gli allievi ingegneri industriali del terzo anno (4 ore di lezioni orali e 8 di esercitazioni) mentre gli allievi venivano in pari tempo alleggeriti del corso e disegno di ponti.

Gli allievi ricevevano alla fine del corso il diploma di ingegnere industriale con un certificato del Corso complementare tecnico pratico da loro seguito.

Questa innovazione era ben poca cosa e piccoli dovevano essere i risultati; noi riuscivamo solo a creare degli ingegneri un po' più intinti di chimica degli altri ma non dei chimici.

Forse per il loro merito più che per l'insegnamento avuto, parecchi assunsero però per la pura verità posti importanti nelle industrie del gas, in fabbriche di concimi, in officine metallurgiche.

Per poter giungere alla meta di creare gli ingegneri chimici bisogna intensificare gli studi chimici alleggerendo d'altra parte i giovani dallo studio di quelle materie che non sono in stretto rapporto cogli studi chimici speciali a cui si dedicano.

Il progetto per il nuovo anno scolastico 1907-1908, è un nuovo passo verso l'intensificazione degli studi chimici; l'opzione per la sezione ingegneri chimici può essere fatta al principio del secondo anno della Scuola d'Applicazione per gli Ingegneri industriali. Con questa modificazione alla vigente distribuzione dei corsi, gli insegnamenti chimici per i giovani iscritti alla sezione dei chimici sarebbero i seguenti:

1° *Anno prepar.* — Chimica generale inorganica ore 4 $^1/_3$ settimanali
2° " " — Chimica analitica con ore 12 settim. nel 1° semestre
e " " 5 " " 2° "
1° " *applicaz.* — Chimica organica 4 $^1/_2$ ore settimanali
8 " " esercit. sem.
2° " " — Chimica tecnologica ore 3 - esercitazione ore 10
3° " " — Chimica tecnologica ore 4 - " " 10
3° " " — Elettrochimica ore 2
3° " " — Macchinario dell'industria chimica
3° " " — Metallurgia e miniere ore 3 nel 2° semestre.

Gli allievi del terzo Corso frequenteranno inoltre il laboratorio di Elettrochimica.

Questo, come io diceva, è solo un passo, ma un passo notevole verso la meta di creare una completa sezione di Chimici.

E vi è margine ancora per aggiungervi altri corsi ed aumentare la durata del lavoro pratico di laboratorio. Converrà, p. e., come suggerì il prof. Bruni nel Congresso di Parma, portare il Corso di Chimica organica nel secondo anno preparatorio ciò che avrebbe il vantaggio di rinfrescare la memoria nella Chimica inorganica, e di dare al professore di Chimica organica una scolaresca già ben preparata. Tra i corsi da introdurvisi non si protrebbe dimenticare quello di Chimica agraria.

Se facciamo astrazione degli insegnamenti accessori come lingue, economia, materie giuridiche, sulla cui opportunità per gli ingegneri non è ancor detto l'ultima parola, gli insegnamenti scientifici che, così com'è ordinato il nostro Istituto, potrebbero essere impartiti agli allievi ingegneri della Sezione Chimica sarebbero i seguenti, oltre quelli chimici sopra ricordati:

Analisi matem.	Mineralogia	Meccan. ragion.	Disegno a mano libera
Geometr. projettiva	Geologia	Meccan. industr.	Architettura
Geometr. descrittiva	Fisica esperim.	Costruz. macch.	Disegno macch.
Statistica grafica	Fisica tecnologica	Teoria di macchine	Disegno costruzioni
	Elettrotecnica	Scienze costruz.	

NB. — Nell'Istituto le Analisi matematiche comprendono il *Calcolo differenziale* e *integrale* e la *Geometria analitica*.

Che questi insegnamenti devono per la più gran parte entrare nel programma della Sezione chimica, ce ne possiamo persuadere dando uno sguardo ai programmi vigenti in alcune scuole estere. Io ho messo a raffronto in una tabella gli insegnamenti che attualmente sono dati nei politecnici tedeschi e nell'Istituto tecnologico di Boston con quelli che attualmente sono impartiti nell'Istituto Tecnico Superiore di Milano.

Da questa tabella è facile il desumere: che nel Politecnico di Milano, in quello di Charlottenburg e nell'Istituto tecnologico di Boston sono comuni i seguenti insegnamenti:

Chimica generale inorganica, Chimica generale organica, Chimica tecnologica, Chimica analitica, Fisica esperimentale, Geometria descrittiva, Teoria delle macchine, Disegno di macchina, Metallurgia, Geometria analitica, Calcolo differenziale, Calcolo integrale.

A Charlottenburg ed a Milano si insegnano Elettrochimica, Mineralogia, Geologia, Meccanica razionale, Scienza delle costruzioni, Tecnologie meccaniche, Disegno di costruzioni, Igiene.

A Boston ed a Milano si insegnano: Macchinario delle industrie chimiche, Disegno a mano libera, Esercitazioni di Meccanica, Meccanica industriale.

Infine si insegnano solo a Milano, la Fisica tecnologica, l'Elettrotecnica, la Statica grafica, il Disegno architettonico, la Costruzione di macchine, l'Idraulica e le Misure idrauliche.

Ma vi sono a Charlottenburg alcuni insegnamenti che non si danno a Milano, p. es., la botanica, la microscopia, l'analisi spettrale, la fotografia, la storia della chimica, la fisico-chimica, la termochimica, la chimica degli alimenti, le industrie chimico-agrarie, le industrie delle materie coloranti, tintoriali e della stampa, l'industria vetraria, la ceramica, i grassi, ecc., quasi tutti insegnamenti a vero dire che sono sviluppi monografici amplificati dei programmi di chimica e fisica generale ed applicata.

E a Boston si insegna la resistenza dei materiali, la chimica dei materiali da costruzione, la fucinazione e lavorazione dei metalli, l'analisi dei gas, la calorimetria, ed inoltre esercizi nel laboratorio fisico e in quello speciale di chimica industriale.

Quanto vi ho esposto basta mi pare a persuadere che la nostra Scuola d'Applicazione degli ingegneri può offrire la più gran parte degli insegnamenti indispensabili per l'istruzione degli ingegneri chimici. Il problema su cui ho richiamato la vostra attenzione non è dunque tanto difficile da affrontare e da risolvere teoricamente parlando.

Sono ben lontano dal credere che il coordinamento per quanto razionale dei diversi insegnamenti e la creazione di un piano organico di studi equivalga alla risoluzione completa del problema: bisogna pensare alla sua pratica attuazione che abbia maggiore probabilità di successo. È necessario fornire alla scuola tutti i mezzi necessari per esplicare la sua attività: bisogna fornirla di tutti i sussidi senza i quali il risultato dell'insegnamento viene in gran parte a mancare. E tutto ciò è assai costoso non solo a crearsi ma anche a mantenersi in stato di utile servizio. Non bisogna però esagerare, bisogna astenersi dall'imitare certi esempi esotici (esempio di Manchester).

Intanto per quanto riguarda tutto il corredo scientifico generale tutte le nostre scuole dal più al meno lo posseggono: ognuna ha laboratorio di chimica generale ed analitica; a Milano abbiamo il laboratorio elettrochimico, il laboratorio chimico tecnologico, il laboratorio meccanico; ma nella progettata scuola pei chimici tecnici vi sono speciali esigenze.

Parte importantissima del suo insegnamento è la Chimica industriale e lo scopo suo è doppio, dare un concetto chiaro ed

esatto dei principii teorici fondamentali delle industrie chimiche; in secondo luogo fornire all'allievo cognizioni positive sugli apparecchi usati nelle industrie, addestrarli nello studio dei problemi della pratica industriale: è un corso orale e pratico che vuole essere illustrato più abbondantemente che si può mediante modelli, tavole, proiezioni, campioni, ecc.: lo studente deve trovare in laboratorio quanto occorre di istrumenti, apparecchi e mezzi sperimentali per analisi tecniche speciali e per speciali ricerche.

Secondo taluni si vorrebbero anche impianti speciali per illustrare alcune industrie (serva d'esempio la piccola fabbrica di birra della Scuola Tecnologica di Manchester): ma su ciò non voglio insistere: la soverchia specializzazione può avere dei vantaggi ma può anche avere degli inconvenienti reali uno dei quali, e non tenue, è quello di impiccolire lo scopo elevato e puramente scientifico della scuola. Io non dimentico il proverbio *Tractant fabrilia fabri*.

A me pare che un buon laboratorio di chimica industriale ben corredato di tutto il materiale dimostrativo ed esperimentale che permetta di illustrare le più importanti industrie chimiche e di studiarne esperimentalmente i processi basterebbe a caratterizzare una scuola come io la vagheggio pei chimici: un tale laboratorio per essere creato e mantenuto non esigerebbe poi un grande sacrificio pecuniario allo Stato o a quell'ente o a quel concittadino intelligente e benefico che si prendesse a cuore di colmare questa lacuna.

Il rimorso di avervi sì a lungo annoiato diventerà per me meno cocente se sarò riuscito grazie al vostro assentimento ad avviare verso la sua definitiva soluzione il problema che fu oggetto del mio cenno.

CONTRIBUTO
PER CARATTERIZZARE LE SETE DEL BACO DOMESTICO

Nota del prof. **Giuseppe Gianoli**
letta nella seduta del 14 dicembre 1907.

La Commissione per gli studi sulla seta di Milano ha iniziato da parecchi anni una serie di ricerche sulle principali varietà di bozzoli e sulle sete che se ne ritraggono, allo scopo di stabilire se, accanto alle differenze morfologiche, ve ne siano altre di natura chimica che permettano di caratterizzarle e di apprezzarne il valore dal punto di vista delle applicazioni tessili.

Sulle greggie tratte dai bozzoli di incrocio chinese, coltivati nell'alta Italia, su quelle tratte da gialli nostrani di Toscana, su quelle tratte dalle razze coltivate a Salonicco, Adrianopoli, Grecia, Caucaso, Turkestan, Persia, oltre agli assaggi fisici e meccanici, sono state eseguite numerose determinazioni chimiche allo scopo di determinare il contenuto di fibroina e di sericina, di materie grasse e di cera, il punto di fusione di queste materie, il residuo all'incenerimento, l'alcalinità delle ceneri, ecc., ma i risultati ottenuti, pur offrendo interesse analitico e merceologico, non permettono di spiegare il diverso comportamento che i tintori riscontrano allorchè sottopongono i filati di seta alle operazioni tintorie.

Ancorchè si ammetta l'esistenza di un'unica fibroina, i pratici credono di avere osservato che le sete di differente provenienza, e talvolta a seconda delle annate e dell'andamento della coltivazione, sopportano inegualmente i bagni alcalini di sgommatura ed i trattamenti acidi; non sempre costante, inoltre, è la proporzione dei mordenti metallici che le sete fissano durante la mordenzatura e nelle operazioni così dette di carica.

Anche nei riguardi delle cause che provocano la sfaldatura della bava in fibrille e la conseguente formazione dei fiocchetti — che abbiamo cercato di approfondire in un recente nostro opuscolo (1) — credemmo potesse tornare utile di indagare se le differenti qualità di seta oppongono dopo sgommatura una eguale resistenza all'azione idrolizzante degli acidi e degli alcali, perchè, se la sfaldatura è dovuta come il prof. Quajat ha supposto (2) ad una infiltrazione di sericina fra i fasci di fibrille di cui è composta la bava, le sete più sfaldabili dovrebbero subire una perdita maggiore di peso.

I reattivi che nelle operazioni tintorie possono alterare più o meno profondamente la fibra serica sono gli alcali che si rendono liberi nei bagni di sapone impiegati per la sgommatura e gli acidi minerali che servono ad acidificare i bagni di tintura e di avvivaggio.

Per studiare l'azione degli acidi diluiti, ci siamo valsi di una soluzione di acido solforico al 5 $^{0}/_{0}$ nella proporzione di 20 volte il peso della seta (cioè 50 volte più concentrata di quella che si impiega di solito).

---

(1) *Sullo sfilacciarsi delle sete tinte*. Tradotto in inglese dalla Silk Association of America col titolo: *Ravelings (or Lousiness) Dyed of Silks*.

(2) Vedi la memoria del prof. VLACOVICH pubblicata nel *Bollettino mensile di Bachicoltura*, 1895, N. 1.

L'azione venne prolungata per 24 ore alla temperatura dell'ambiente (27° C.).

In seguito le sete vennero lavate accuratamente, dapprima con acqua distillata fredda, poi a caldo fino a scomparsa della acidità:

La perdita di peso che le sete subirono, previa essiccazione a 120°, appare dalla tabella che qui appresso riportiamo.

Siccome si poteva supporre che il trattamento acido avrebbe eliminato dapprima dalla fibra le traccie d'alcali trattenute dopo la sgommatura nel bagno di sapone (e perciò i risultati non avrebbero espresso esattamente l'attaccabilità della seta), noi abbiamo ripetuto il trattamento coll'acido solforico su alcuni dei campioni di seta precedentemente analizzati nelle stesse condizioni di concentrazione, di volume, di temperatura e di durata, ma i risultati ottenuti non presentarono oscillazioni tali da permettere una classificazione delle varie qualità di seta in ordine alla loro resistenza.

PROVENIENZA.	Perdita di peso della seta purgata dopo il primo trattamento acido.	Idem pel secondo trattamento acido.
Europa.		
Bergamo	1,08 %	1,11 %
Lombardia	1,15 "	— "
Toscana	0,80 "	0,93 "
Piemonte	0,82 "	— "
Cremona	0,94 "	1,02 "
Romagna	0,73 "	— "
Brianza	0,92 "	0,79 "
Calabria	1,06 "	— "
Brescia	1,03 "	0,81 "
Veneto	0,83 "	— "
Friuli	0,78 "	1,10 "
Messina	0,90 "	— "
Ungheria	0,90 "	0,89 "
Cevennes	0,85 "	— "
Levante e Asia Minore.		
Brussa	0,45 "	0,96 "
Siria	0,92 "	0,75 "

PROVENIENZA	Perdita di peso della seta purgata pel primo trattamento acido.	Idem pel secondo trattamento acido.
Asia Orientale China.		
Minchew	0,77 %	0,79 %
Canton filature	0,77 „	— „
Schantung	0,80 „	0,80 „
Tsatlée	0,96 „	— „
China filature	0,88 „	0,94 „
Giappone.		
Giappone filature	0,57 „	— „
Giappone Kakedah	0,97 „	0,98 „
Bengala	0,95 „	— „
Sete selvatiche.		
Tussah	0,90 „	0,56 „
Theophila Mandarina	0,61 „	0,60 „

Le prove sull'azione dei bagni alcalini furono eseguite con soluzioni di potassa caustica pura contenente gr. 1,2069 di KOH per litro, impiegandone un volume 20 volte maggiore del peso della seta.

La durata e la temperatura dei bagni furono le medesime che nel caso del trattamento acido.

Siccome le sete che furono sottoposte alla sgommatura trattengono necessariamente piccole quantità di acidi grassi provenienti dalla dissociazione del sapone di sgommatura, così il primo trattamento alcalino diede una perdita maggiore del secondo in relazione del sapone eliminato.

PROVENIENZA	Perdita di peso della seta purgata pel primo trattamento alcalino.	Idem pel secondo trattamento alcalino.
Europa.		
Bergamo	1,70 %	0,26 %
Lombardia	1,43 „	0,32 „
Toscana	1,43 „	0,45 „
Piemonte	1,51 „	0,29 „
Cremona	1,81 „	0,39 „

PROVENIENZA	Perdita di peso della seta purgata pel primo trattamento alcalino.	Idem pel secondo trattamento alcalino.
Romagna	1,57 %	0,39 %
Brianza	1,28 "	0,33 "
Calabria	1,32 "	0,44 "
Brescia	1,44 "	0,24 "
Veneto	1,45 "	0,47 "
Friuli	1,17 "	0,59 "
Messina	1,22 "	0,59 "
Ungheria	1,38 "	0,34 "
Cevennes	1,33 "	0,44 "
Levante e Asia Minore.		
Brussa	1,32 "	0,38 "
Siria	1,47 "	0,15 "
Asia Orientale China.		
Minchew	1,22 "	0,59 "
Canton filature	1,12 "	0,24 "
Schantung	1,37 "	0,38 "
Tsatlée	1,77 "	0,60 "
China filature	1,71 "	0,33 "
Giappone.		
Giappone filature	1,07 "	0,50 "
Giappone Kakedah	1,06 "	0,46 "
Bengala	1,32 "	0,51 "
Sete selvatiche.		
Tussah	0,86 "	0,69 "
Teophila Mandarina	1,04 "	0,51 "

Come appare dai dati sovraesposti, le sete esaminate non offrono un comportamento che permetta di differenziarle nei riguardi dei reattivi esperimentati, s'intende quando la sgommatura è stata fatta in condizioni da non indurre alcuna alterazione nella fibroina.

Per renderci conto delle cause di errore e dell'attendibilità dei metodi di assaggio da noi seguiti, e per apprezzare al-

tresì le ineguaglianze che si riscontrano nel medesimo campione di seta, abbiamo creduto utile di eseguire una serie di determinazioni sullo stesso filato per stabilire le oscillazioni che si verificano.

I risultati seguenti dimostrano che la coincidenza è soddisfacente, e perciò ci sembra che queste nostre esperienze dimostrino *che il comportamento delle sete del bombice sia da ritenersi pressochè uguale nei riguardi dell'azione degli acidi e degli alcali*, nello stesso modo che è pressochè uguale in tutte le sete il contenuto di azoto, la basicità, la densità, il contenuto in materie minerali, ecc.

Prove eseguite per controllare l'attendibilità del metodo seguito.

Trattamento con H_2SO_4 al 5 % a freddo per 24 ore.		Trattamento con KOH 1,307 ‰ a freddo per 24 ore.	
Matassina dello stesso organzino giallo nostrano sgommato.	Perdita di peso.	Matassina dello stesso organzino giallo nostrano sgommato.	Perdita di peso.
I	1,82 %	I	0,44 %
II	1,60 „	II	0,52 „
III	1,52 „	III	0,30 „
IV	1,52 „	IV	0,41 „
V	1,54 „	V	0,40 „
	1,60 media		0,41 media

Differenze assai notevoli furono invece riscontrate fra le varie qualità di seta nel modo di comportarsi coi mordenti metallici.

Dopo di aver eseguito una serie di assaggi coi sali di ferro, di allumina e di cromo ([1]), noi abbiamo dato la preferenza al cloruro stannico, perchè rispetto ai precedenti mordenti fornisce risultati più costanti per la sua più facile diffondibilità attraverso la seta, e pel fatto che potendosi applicare in soluzione concentrata questa non si intorbida in contatto colla fibra.

I risultati esposti nella seguente tabella rappresentano la media di due determinazioni eseguite sulle sete sgommate che subirono 3 bagni di cloruro stannico a 38° Bé per un'ora a 20° C. alternati con altrettanti bagni di carbonato sodico a 5° Bé a 40° C. per la stessa durata.

([1]) Le ricerche furono eseguite dal dott. G. Colombo.

PROVENIENZA.	SnO_2 per ogni 100 parti di fibroina.
Europa.	
Bergamo	19,70
Lombardia	22,70
Toscana	22,16
Piemonte	19,62
Cremona	20,33
Romagna	17,90
Brianza	21,64
Calabria	19,39
Brescia	19,61
Veneto	20,36
Friuli	19,42
Messina	20,47
Ungheria	18,63
Cevennes	21,84
Levante e Asia Minore.	
Brussa	20,24
Siria	17,78
Asia Orientale China.	
Minchew	17,79
Canton filature	16,70
Chantung	17.95
Tsatlée	17,75
China filature	18,94
Giappone.	
Giappone filature	19,38
Giappone Kakedah	21,22
Bengala	14,83
Sete selvatiche.	
Tussah	23,80
Theophila Mandarina	17,74

Come appare dai dati sovraesposti, le sete che mostrano la minore affinità per l'idrato stannico sono le bengalesi e le canton che appartengono ad una razza affine, ancorchè di colore diverso.

La differenza nella proporzione di idrato stannico fissato si mantiene elevata anche allorchè il bagno alcalino viene dato a freddo piuttosto che a 40° C., e quando in luogo di carbonato

di soda si ricorre al fosfato bibasico ed al silicato di soda per la fissazione del mordente, secondo le indicazioni di Neuhaus.

PROVENIENZA	PROCESSO DI CARICA	Ceneri % di fibroina
Giapponese	Carica con 3 bagni di Sn Cl_4 a 28° Bé e Na CO_3 a 5° Bé, a freddo.	17,26
Bengalese		13,40
Giapponese	Carica Neuhaus con tre bagni Sn Cl_4 - tre fosfati - tre silicati.	56,05
Bengalese		49,11

L'ipotesi che la maggiore o minore fissazione dei mordenti da parte della fibra serica sia in relazione colla grossezza della bava, e quindi col titolo, non ha fondamento, poichè sono appunto le bave delle sete bengalesi e cantonesi quelle che presentano un titolo, più fino (den. 1,70-1,80, mentre nelle razze europee e giapponesi il titolo della bava varia intorno ai den. 2,50) e perciò questi filati, offrendo una maggiore superficie di contatto col mordente, dovrebbero dar luogo ad una maggiore fissazione.

Degno di nota è il fatto che non tutte le sete che provengono dal Bengala mostrano l'accennata particolarità di una minore fissazione di idrato stannico.

Infatti, in una esperienza con una seta bengalese caricata con 3 bagni di cloruro stannico alternati con altrettanti bagni di carbonato di soda a 40° C. e a 5° Bè, di confronto con una seta giapponese caricata nelle stesse condizioni, la differenza nell'assorbimento fra i due campioni non raggiunse 1-1,50 % (seta giapponese ceneri 24,35 %, seta bengalese 22,99 %).

Non meno importante è il fatto, che noi abbiamo constatato, che le differenze fra le sete di varie qualità scompaiono quasi completamente quando il trattamento col sale di stagno si eseguisce direttamente sulle sete crude, anzichè su quelle sgommate, e che anche le sete che presentano una speciale tendenza alla sfaldatura non si differenziano da quelle normali sotto il riguardo dell'affinità per l'idrato stannico. (V. tabella a p. 208).

Lo speciale comportamento delle sete cantonesi e bengalesi potrebbe far sorgere il sospetto che la minore fissazione del mordente fosse da attribuirsi alla presenza sulla fibra di una certa quantità di materie grasse sotto forma di sapone calcare, il quale funzionasse da riserva, tanto più che le sete bengalesi da noi esperimentate contenevano allo stato crudo una quantità leggermente maggiore di sali calcari delle sete italiane (seta bengalese Ca O = 0,49 % di seta — seta Canton 0,49 % — seta nostrana 0,39 %).

CARICA SU SETA CRUDA.		CARICA SU SETA SGOMMATA.	
Qualità della seta.	Ceneri °/₀ di fibroina.	Qualità della seta.	Ceneri °/₀ di fibroina.
Nostrana gialla . . .	25,83	Nostrana gialla . . .	22,15
Giapponese	25,47	Giapponese	20,11
Minchew	25,90	Minchew	19,10
Canton	24,99	Canton	18,66
Bengala	25,79	Bengala	19,25
Greggia biancastra proveniente da bozzoli Persia, facilmente sfaldabile .	24,16	Greggia biancastra proveniente da bozzoli Persia, facilmente sfaldabile .	20,58
Altra greggia proveniente da bozzoli Persia facilmente sfaldabile	24,97	Altra greggia proveniente da bozzoli Persia facilmente sfaldabile	20,03

Questo dubbio però non ha fondamento, poichè tutte le sete esperimentate subirono, dopo la sgommatura e prima della carica, un lavaggio con acido cloridrico diluito, e dopo questo trattamento la proporzione percentuale di calce si ridusse presso a poco uguale in tutti i campioni.

Per accertarsi però dell'influenza dei sali di calce nella mordenzatura, abbiamo trattato delle sete crude con una soluzione al 20 °/₀ di acetato di calce all'ebollizione, per un'ora; la proporzione di ossido stannico fissato divenne pel:

Campione trattato con acetato di calce	. .	28,41 °/₀
" non trattato	. . . .	23 51 "

Coi dati sopra esposti appare che il trattamento coi sali di calce fa aumentare sensibilmente la proporzione dell'ossido di stagno fissato e da questa osservazione il tintore potrà forse trarne vantaggio quando trattasi di mordenzare le sete del Bengala e di Canton.

Accertate le differenze che le sete provenienti da una stessa razza presentano nella fissazione dei mordenti e la possibilità di modificare questa attitudine coi sali di calce, rimane ora a verificare se anche il regime alimentare dei bachi non sia estraneo a questa proprietà e noi ci riserviamo di eseguire nella prossima campagna bacologica apposite coltivazioni per essere in grado di esaminare se le sete che si ritrarranno offrono nuove particolarità.

Laboratorio per le esperienze sulla seta
della Società Cooperativa per la stagionatura e l'assaggio delle sete
in Milano.

LA DENATURAZIONE DELL'ALCOOL IN ITALIA.

Relazione del dott. **G. Morselli**
presentata nella seduta del 14 dicembre 1907.

Importanza industriale ed economica dell'alcool industriale.

Forse non ancora oggi, alla distanza di alcuni anni dacchè vige in Italia un'apposita legge che stabilisce il regime fiscale dell'alcool denaturato destinato alle industrie, si è nel nostro paese apprezzato al giusto valore la grande portata industriale ed economica dell'alcool denaturato. Di essa per altro, può ben farsi adeguato concetto chi consideri le condizioni attuali della denaturazione dell'alcool, specie in Germania ed in Francia, presso le quali nazioni, questa ha avuto la più larga applicazione ed il più intenso sviluppo, favorita da legislazioni pienamente rispondente ai reali bisogni dell'industria.

La produzione dell'alcool, strettamente legata alle condizioni agricole di un paese, se favorita e protetta da un illuminato regime fiscale, può essere talvolta ragione di sussistenza e di benessere, onde vediamo, ad esempio, come per evitare lo spopolamento di intere regioni verso le frontiere orientali dell'impero, la Germania abbia favorito la coltivazione intensiva della patata, che forma la materia prima più importante per la sua imponente produzione di alcool.

L'alcool poi, diffuso largamente a buon prezzo, può nel campo industriale recare enormi vantaggi in tutti i rami della attività umana, costituendo esso una sorgente di calore, di forza, di luce, economica, rapida, sicura. Sul meraviglioso sviluppo dell'industria chimica tedesca ha avuto indubbiamente importanza non secondaria il libero impiego dell'alcool denaturato e la cifra di ettolitri 1.394.607 di tale prodotto impiegato in Germania nell'anno 1903-1904 è di una eloquenza che trascende qualsiasi commento.

Pur la Francia ha destinato al consumo nel 1904 ettolitri 423.561 di alcool denaturato, che rappresentano di già oltre il decuplo del quantitativo di alcool destinato alla denaturazione in Italia.

Fra i tanti fatti economici che può un regime liberale provocare e che s'intravvedono a priori dai pochi dati accennati,

non ultimo è da considerarsi come la produzione delle materie denaturanti può essere sorgente di nuove industrie e di ricchezza ed infatti in Francia l'adozione del denaturante metilenico è ragione di floridezza all'industria della distillazione del legno e conseguentemente alla silvicoltura.

Pure coll'igiene ha stretto legame il largo impiego dell'alcool denaturato, in quanto esso consentendo di destinare all'industria gli alcools di cattivo gusto, contenenti sostanze tossiche, libera il commercio dei prodotti liquorosi fabbricati con alcools nocivi.

Ora, se le condizioni straordinariamente favorevoli fatte all'alcool denaturato presso gli altri paesi, potessero trasportarsi, colle debite guarentigie del Fisco, in Italia, non v'ha dubbio che il nostro paese potrebbe presentare un fertile terreno per lo sviluppo del buon seme. La natura varia e ricca della terra, che si presta a tutte le coltivazioni e può fornire larga materia prima per la produzione dell'alcool, la mancanza di petrolio per la quale il nostro paese è tributario all'estero di oltre 600.000 quintali ogni anno, la carezza del gas illuminante per l'alto prezzo del carbon fossile importato, la mancanza di benzina quale forza motrice, per la quale il nostro paese è tributario di oltre 40.000 quintali ogni anno, il bisogno di dare vigoroso impulso alle industrie chimiche estrattive ed organiche, alle profumerie, ecc., fanno del nostro paese un ambiente oltremodo favorevole e promettente per un regime intensivo dell'alcool denaturato.

Nè dovrebbe essere d'ostacolo all'incremento dell'alcool industriale nel nostro paese il timore di possibili strappi ai diritti del Fisco, inquantochè abbiamo veduto come la Francia, che ha diritti più gravosi dei nostri da difendere (L. 220 per ettolitro), ed ultimamente l'Inghilterra che ha il regime fiscale più gravoso d'Europa (L. 477 per ettolitro), accordare straordinarie agevolezze all'alcool denaturato.

Critica delle condizioni fiscali dell'Italia di fronte alla Germania e alla Francia.

Se ci facciamo a considerare le condizioni fiscali fatte in Francia ed in Germania all'alcool denaturato, possiamo a priori capacitarci come presso questi paesi il congegno legislativo rappresenti una funzione subordinata allo scopo a raggiungersi,

che si è quello di favorire il più largo impiego dell'alcool industriale.

In Germania il diritto fiscale sull'alcool non è unico; a ciascuna distilleria è concessa una determinata capacità di produzione, chiamata " contingente „ e su di esso il distillatore corrisponde una tassa di L. 62,50, denominata tassa di consumo (Verbrauchsabgabe), ed una tassa progressiva che varia a seconda dell'importanza e della classe della distilleria.

Ora, gli alcools sottomessi alla denaturazione, sono esenti da qualsiasi imposta ed inoltre la tassa supplementare di 25 lire, che è riscossa su ogni ettolitro di alcool fabbricato in più del contingente, non viene ad essere riscossa allorchè si tratta di alcool destinato agli usi industriali. Tale esenzione, è evidente, costituisce un premio indiretto sulla fabbricazione globale dell'alcool prodotto per ogni singola fabbrica, al quale viene ad aggiungersi un premio effettivo di L. 7,55 al distillatore per ogni ettolitro di alcool puro che passa alla denaturazione. L'alcool destinato poi alla esportazione gode, oltre alla restituzione completa dei diritti, di un bonifico di L. 11,47 per ettolitro.

Il denaturante generale, in Germania, è costituito di 4 parti di alcool metilico impuro e di 1 parte di basi piridiche ed il regolamento prescrive l'impiego di 2 litri e mezzo di tale miscuglio per ogni ettolitro di alcool. Per gli alcools che debbono servire specialmente alla forza motrice, la denaturazione per 2 litri di denaturante generale può essere sostituita dal seguente miscuglio:

1 litro ed $^1/_4$ di denaturante generale
$^1/_4$ litro di una soluzione di violetto di metile
2,20 litri di benzolo.

Il Demanio tedesco poi, accorda l'impiego dell'alcool denaturato, con denaturante speciale a tutte le industrie nelle quali può l'alcool trovare una qualsiasi applicazione utile. I metodi di denaturazione sono applicati su domanda degli industriali interessati, studiati dai chimici fiscali e le autorizzazioni accordate secondo i rapporti di questi. La denaturazione si effettua, in questi casi, nelle officine dove l'alcool deve essere impiegato e sotto il diretto controllo degli agenti del Fisco.

Nelle industrie ove l'alcool non serve che di veicolo momentaneo, gl'industriali sono autorizzati a ricuperare l'alcool, facendolo rientrare nel ciclo di lavorazione previa altra denaturazione.

Emerge da quanto si è sommariamente esposto tutto il concetto liberale del regime fiscale tedesco, il quale è, per altro,

straordinariamente rigoroso nel comminare pene severissime ai contravventori, onde se a questo si pensa e se pure si riflette alle grandi benemerenze dell'organizzazione sindacale di vendita dell'alcool, che trova la sua estrinsecazione nella poderosa " Central für Spiritus Verwendung „, si può comprendere a priori il meraviglioso sviluppo assunto in Germania dall'alcool denaturato.

In Francia il regime fiscale dell'alcool denaturato, in seguito ai voti di numerosi congressi industriali ed agricoli, si è posto da qualche anno su di una via che accorda facilitazioni straordinarie all'alcool industriale.

Il denaturante generale è attualmente composto per ogni 100 litri di alcool etilico a 90°, di:

metilene regia 10 litri,

ai quali sono aggiunti per gli alcools destinati al riscaldamento, alla illuminazione ed alla forza motrice:

benzina pesante litri 0,500.

Indipendentemente dal denaturante generale, le industrie sono autorizzate a presentare all'approvazione del Comitato consultivo delle Arti e Manifatture i processi di denaturazione speciali; la denaturazione dev'essere praticata in presenza degli impiegati della Regìa.

Numerosissime sono le industrie che godono le agevolezze dell'alcool industriale, fra le quali le chimiche ne hanno grande giovamento.

Agli effetti della legge 25 febbraio 1901 sull'alcool denaturato destinato al riscaldamento, alla illuminazione ed alla produzione di forza motrice, l'Amministrazione delle Finanze concede al denaturatore una bonifica di franchi 9 per ettolitro di alcool denaturato, allo scopo d'indennizzarlo del costo del denaturante.

Il tesoro francese poi si copre di questa spesa mediante una tassa di fabbricazione (tassa compensativa) di franchi 0,80 per ettolitro che colpisce tutti gli alcools uscenti dalle distillerie, all'infuori degli alcools prodotti dai vini, dalle frutta, dai residui della vinificazione, ecc.

Venendo ora ad esaminare le condizioni fatte in Italia all'alcool denaturato, constatiamo bentosto come la legge del 1903 sull'alcool denaturato non abbia dato tutti i frutti sperati; le ragioni del mancato successo risiedono in gran parte nell'imperfetto congegno fiscale della legge, nel prezzo elevato del denaturante e nella limitata latitudine d'impiego.

La legge italiana sulla fabbricazione dello spirito concede per cali e dispersioni l'abbuono del:

10 % alle fabbriche di prima categoria;
25 % alle fabbriche di seconda categoria;
35 % alla distillazione del vino.

Ora, tale agevolezza nel concetto dei legislatore non viene a costituire un premio d'industria come potrebbe pensarsi, sebbene tende in primo luogo a parificare all'interno i prezzi di costo dell'alcool, fatta considerazione delle varie qualità di materia prima impiegata con speciale riguardo alle distillerie agricole; e secondariamente dessa è diretta a concedere alla produzione interna *tassata in ragione del prodotto greggio,* uguale trattamento di quello accordato alla produzione estera colpita all'atto dell'importazione, in ragione del prodotto raffinato.

Ora, per l'alcool destinato alla denaturazione, gli abbuoni non vengono concessi che in parte (10 % alla seconda categoria), il che significa che non solo vengono all'alcool denaturato in Italia a mancare completamente le speciali agevolezze accordate a tale prodotto presso gli altri paesi industriali d'Europa, ma vengono pure a mancare quelle concesse dalla legge nazionale all'alcool alimentare, cosicchè si pone l'industriale nella impossibilità di porre sul mercato l'alcool industriale ad una condizione privilegiata di prezzo, siccome è concesso di fare ai fabbricanti esteri.

Ora è evidente che la sperequazione dell'abbuono a danno dell'alcool di seconda categoria, è in pieno contrasto col concetto informativo della progressione degli abbuoni commisurati in ragione della classifica della categoria, onde come conseguenza immediata di un tale stato di cose risulta che l'industriale, per non incontrare una perdita sicura, cerca di passare la minore quantità possibile di alcool di seconda alla denaturazione, limitando questa quantità agli scarti assolutamente inutilizzabili come alcool assoluto; mentre nella preoccupazione di circoscrivere alla minore cifra possibile la perdita che egli incontrerebbe per la denaturazione, si passano al consumo anche residui meno adatti, con manifesto pregiudizio della pubblica salute.

Dalla disamina sovraesposta, sarebbe desiderabile che per favorire veramente, siccome è nel concetto della legge, l'alcool denaturato, si accordasse il rimborso del 90 % della tassa all'alcool esente (cioè che già assolse i diritti fiscali) e destinato all'adulterazione, come viene accordato per l'alcool contenuto nei liquori che si esportano e che si concedesse invece all'alcool ancora soggetto a tassa, che si vuole denaturare, l'abbuono totale della tassa stessa.

In via poi affatto subordinata, se anche il legislatore non credesse opportuno di entrare in quest'ordine di idee, che pur sarebbe il più liberale in materia, parrebbe equo e razionale che si estendesse il criterio che presiedette alla fissazione dei vari abbuoni, anche allo spirito che viene passato all'adulterazione.

Questioni di denaturazione.

Arduo problema, come è noto, si è quello di poter disporre di un denaturante ideale, tale cioè che esso possa, nel tempo stesso, guarentire le esigenze del fisco, e rispondere ai numerosi desiderata dell'industria, tanto arduo problema che si può dire, non ostante i diversi Governi abbiano promesso larghi premi a chi lo avesse risolto, i denaturanti presentemente in uso presso le diverse nazioni d'Europa dicono che il denaturante ideale è ben lungi dal conseguirsi.

Accennammo di già alla composizione del denaturante francese.

René Duchemin, in un pregevole recentissimo trattato sulla denaturazione dell'alcool (¹), fa un brillante studio critico del denaturante francese di fronte alle possibili frodi cui può essere oggetto l'alcool con esso denaturato, cioè, frode per allungamento, per ricupero e mista, concludendo che il metilene tipo Regìa, alla dose adottata dal Governo francese, dev'essere considerato allo stato attuale della questione, come il migliore denaturante conosciuto.

La Germania e l'Austria, che hanno diritti fiscali meno importanti da difendere (L. 115,50 circa per ettolitro la Germania, e L. 105 l'Austria), adottarono già da qualche anno un denaturante assai più leggero della Francia, costituito da 2 litri $^1/_2$ di un miscuglio composto di 4 parti di metilene al 30 $^0/_0$ di acetone ed una parte di basi piridiche; in compenso però le disposizioni repressive delle frodi sono severissime ed applicabili quasi senza procedura.

In Italia la composizione quantitativa del denaturante generale da impiegarsi nella proporzione del 3 $^0/_0$ è tenuta segreta: esso è costituito di olio di acetone, alcool metilico greggio, benzolo greggio, basi piridiche, violetto di anilina.

(¹) La dénaturation de l'alcool en France et dans les principaux pays d'Europe. — Dunod, éditeur, 1907.

Pel denaturante generale italiano, per quanto studiato diligentemente dai chimici delle Gabelle, si è potuto constatare come desso non sia privo d'inconvenienti, tra i quali il più notevole è quello di causare dei residui catramosi, i quali, oltre a non passare alla combustione, a lungo andare deteriorano gli apparecchi e ne pregiudicano il loro regolare funzionamento: forse a tale inconveniente è giusto ammettere, non sia estranea talvolta la qualità stessa degli alcool passati alla denaturazione.

Il denaturante italiano dovrebbe quindi essere riformato in senso più rispondente alle esigenze dell'industria, senonchè tale riforma andrebbe applicata in modo che nocumento non avesse a derivarne all'erario dello Stato per maggior facilità di frode. È opportuno a questo riguardo esaminare quanto è stato fatto in Inghilterra, ove i diritti della Regia si elevano circa a L. 477,19 per ogni ettolitro di alcool anidro. In Inghilterra esistono due specie di alcool denaturato : *a)* gli alcools " metilati " contenenti $^1/_9$ del loro volume in metilene, di cui la vendita è sottomessa al controllo dell'Amministrazione; *b)* gli alcools mineralizzati che contengono oltre al $^1/_9$ del loro volume in metilene, il 0,375 $^0/_0$ di petrolio.

La Gran Bretagna dunque, in seguito ad un magistrale rapporto presentato al Parlamento inglese l'11 aprile 1905 da una Commissione, della quale facevano parte scienziati come William Crookes, si è posta sulla stessa direttiva del denaturante francese, la cui bontà viene quindi ad avere un'autorevole riconferma.

Non si vuole con questo certo proporre per l'Italia un denaturante tipo francese od inglese ai quali, per quanto pregevoli, si può rimproverare un prezzo eccessivo, ma si crede opportuna una riforma di tale denaturante nel senso di migliorarlo come composizione agli effetti industriali che s'intendono raggiungere, nulla cedendo sotto il riguardo delle necessarie cautele per impedire la frode.

Nel tempo stesso si ravvisa la opportunità di una riforma economica del denaturante, seguendo in ciò la legislazione francese: in altri termini, denaturante gratuito fornito dallo Stato, il quale potrebbe eventualmente rivalersi alla sua volta con una piccola sovratassa compensativa sull'alcool alimentare.

Concessioni di alcool denaturato e denaturante particolare.

Presso tutti i principali paesi industriali d'Europa oltre all'alcool denaturato, con denaturante generale che serve per le grandi branche del consumo: forza motrice, illuminazione e riscaldamento, havvi concessione per l'impiego dell'alcool destinato agli usi svariati dell'industria e particolarmente dell'industria chimico-farmaceutica. Così tanto in Francia, quanto in Germania, in Austria, nel Belgio ed in Inghilterra può dirsi non esista industria nella quale possa essere utilmente impiegato l'alcool, ove questo non goda la concessione dell'alcool denaturato con denaturante speciale. In Inghilterra la quantità di alcool denaturato con denaturante particolare fu nel 1900-1901 di galloni 1.987.655; in Germania nel 1903 di ett. 360.730; in Francia nel 1904 di ett. 133.813. Di fronte a tali cifre, si noti, riferite esclusivamente all'alcool denaturato con denaturante particolare, sono ben poca cosa gli ett. 41.405 denaturati in Italia nel 1906, compresa in tale cifra l'alcool denaturato con denaturante generale.

Sino ad ora in Italia, all'infuori della speciale concessione di rimborso del 90 % per l'alcool destinato alla fabbricazione dell'aceto, l'alcool denaturato con denaturante particolare non viene accordato che per la fabbricazione della seta artificiale, dell'etere solforico, delle vernici, del collodion.

Se pertanto non è esatta l'affermazione talvolta udita che in una larga e liberale legislazione dell'alcool industriale risieda unicamente l'avvenire dell'industria chimica, nondimeno è rispondente a verità l'asserire che l'alcool economico, ad un minimo prezzo di costo, è condizione necessaria ed indispensabile per l'esistenza di numerosi rami dell'industria chimica e delle affini. Avendo quindi di mira l'incremento di tale importante manifestazione dell'attività industriale che tanto contributo di ricchezza e di benessere reca in alcune grandi nazioni industriali d'Europa, si rende necessario che l'autorità fiscale italiana abbia ad accordare l'alcool denaturato con denaturante speciale in favore delle industrie seguenti:

Alcaloidi. — Denaturante generale francese.

Aldeidi. — Mescolare l'alcool a p. 10 di acido solforico a 66° Bé, o p. 20 di acido a 54°, Bé.

Prodotti antisettici. — Denaturante generale francese.

Canfora (raffinamento). — Denaturante generale francese.

Cloralio. — 25 cc. di olio animale.

Cloroformio. — 5 litri di cloroformio.

Etere acetico. — 15 litri per 100 di etere acetico greggio.

Etere cloridrico. — Miscuglio a peso uguale di alcool a 96° e d'acido cloridrico a 21° Bé. Il terzo dell'acido è incorporato all'inizio dell'operazione: i $^{2}/_{3}$ sono aggiunti durante la distillazione.

Olii (depurazione). — Miscuglio dell'alcool agli olii sotto la sorveglianza degli Agenti del Fisco.

Insetticidi. — Denaturante generale francese.

Oggetti di medicazione. — Denaturante generale francese.

Saponi trasparenti. — 1 kg. di olio di ricino, 400 cm³. di lissiva di soda, 2 kg. di metilene greggio.

Tannino. — Denaturante generale francese.

Celluloide e *pegamoide.* — 2 litri di essenza di trementina e cm³. 500 di benzolo.

Pulitura delle orificerie. — 5 litri di metilene greggio, cm³. 500 essenza trementina, 2 litri acetone.

Prodotti farmaceutici in genere (estratti). — Denaturante generale francese.

Fabbricazione delle cere per calzature. — 5 litri essenza trementina, cm³. 25 olio animale, litri 2 metilene.

Inchiostri. — 5 litri essenza trementina, cm³. 25 olio animale, litri 2 metilene.

I denaturanti proposti, che vanno intesi come impiegati per ogni ettolitro di alcool anidro, sono stati in gran parte dedotti dagli adottati dalla Regìa francese, siccome quelli che meglio si possono adattare alle nostre condizioni fiscali, essendo noto che la tassa di fabbricazione sull'alcool in Francia è più elevata che non in Italia. D'altra parte non sarà fuori di luogo l'accennare come l'alcool che viene impiegato con denaturante particolare è sottoposto, nelle sue trasformazioni, alla più stretta sorveglianza degli Agenti del Fisco. In fatto quindi di facilitare le concessioni dell'alcool denaturato con denaturanti particolari, non essendovi, allorchè il Fisco abbia preso le proprie misure di guarentigia, pericolo prossimo di frode e quindi di danno all'erario, la larghezza del Governo nell'accordare, dev'essere con sicurezza e fiducia determinata dal desiderio di aiutare e favorire l'incremento dell'industria. Ed a questo proposito è bene non abbia a venir meno nei singoli casi l'iniziativa degli industriali ai quali per legge è devoluta la facoltà di proporre i denaturanti speciali da impiegarsi nelle singole industrie.

L'alcool denaturato come forza motrice dell'automobilismo.

In ragione dello sviluppo veramente ammirevole assunto dall'industria automobilistica in Italia, problema di alta importanza economica ed industriale insieme, sarebbe quello di poter sostituire alla benzina di cui il nostro paese va tributario all'estero per oltre un milione e mezzo di lire ogni anno, l'alcool denaturato.

I primi tentativi di sostituzione dell'alcool quale combustibile nei motori a scoppio, risalgono, com'è noto, al 1894, e nei primi esperimenti eseguiti su motori a petrolio il consumo dell'alcool per cavallo-ora fu di 839 grammi contro 426 di petrolio. D'essi non erano evidentemente molto confortanti, ma l'Associazione dei distillatori tedeschi, che patrocinò tali esperimenti, non si lasciò scoraggiare ed oltre all'aver organizzato presso l' " Istituto di fermentazione „ a Berlino una sezione tecnica incaricata di fare degli studi speciali sull'argomento, chiamò a concorso le più reputate fabbriche di motori della Germania per risolvere l'importante problema.

Tali studi condotti con impareggiabile tenacia furono fecondi di ottimi risultati e le prove condotte nel 1900 presso l'Istituto di fermentazione in Berlino condussero alle seguenti conclusioni:

1° L'impiego dell'alcool sia puro, sia carburato, per forza motrice, è vantaggioso ed economico;

2° La combustione dell'alcool carburato è perfetta, i gas di scappamento sono inodori ed il lavoro è più proprio e meno pericoloso comparativamente al petrolio ed alla benzina;

3° Il consumo dell'alcool carburato varia da 360 a 420 gr. per cavallo-ora;

4° I motori ad alcool comparati con quelli a benzina forniscono una eccedenza di lavoro del 25 % circa;

5° La messa in marcia dei motori ad alcool non offre alcuna difficoltà (1).

Per quanto poi riflette più particolarmente l'applicazione dell'alcool motore agli automobili, uno dei primi esperimenti fu fatto in Francia nel 1898 con una piccola vettura Benz di 4 cavalli. L'anno appresso, pure in Francia, furono organizzate delle

---

(1) SIDERSKI, Les usages de l'alcool industrielle, J. B. Baillières & Fils, edit.

corse automobilistiche con delle vetture ad alcool (da Parigi a Chantilly e ritorno, 136 chilometri). Il consumo dell'alcool fu enorme, ma intanto fu affermato il principio e fu provata la possibilità d'impiego dell'alcool come forza motrice, in sostituzione della benzina. L'anno appresso la Commissione degli studi per l'impiego dell'alcool denaturato, istituita in Francia dal Ministero dell'Agricoltura si esprimeva nel senso, che l'alcool convenientemente carburato si prestava benissimo quale generatore di forza motrice negli automobili. Mostre e corse negli anni seguenti dimostrarono di poi in modo indubbio l'attitudine dell'alcool quale fonte di energia motrice e pur recentemente all'Esposizione di Milano il pubblico ha potuto ammirare notevoli progressi raggiunti nella costruzione dei motori ad alcool.

In Francia, ove la questione dell'alcool motore ha speciale importanza nei suoi riflessi coll'industria automobilistica, si è studiato con cura particolare l'argomento dando la preferenza all'alcool fortemente carburato perchè questo infiammandosi a freddo permette alla macchina di partire istantaneamente. In Germania invece avendo la prevalenza il motore agricolo, e la locomobile, si preferisce l'alcool puro o lievemente carburato.

Più recenti esperienze hanno recato nuovo contributo di dati a favore dell'alcool denaturato nel suo impiego come mezzo dinamico. È noto come i motori a benzina abbiano come indice di consumo da gr. 400 a gr. 600 di benzina per cavallo-ora effettivo sviluppato, mentre d'altra parte lo stesso motore fatto funzionare con alcool denaturato (cioè con 50 % di alcool a 90° e 50 % di benzina) ha consumato solamente gr. 240 della detta miscela per cavallo-ora e 350 gr. di alcool puro a 90°. In quest'ultimo caso il rendimento termico effettivo fu riscontrato uguale al 31 % coll'alcool a 90° e 34 % coll'alcool mescolato a benzina in proporzione del 50 %; tale rendimento è il più elevato che siasi sino ad ora realizzato in qualsiasi motore (1). A questo proposito è bene notare che sebbene il potere calorifico di un kg. di alcool a 90° si aggiri sulle 6000 calorie, inferiore quindi di circa 4000 ad un pari peso di benzina o di petrolio, pure il più alto effetto dinamico dell'alcool carburato è determinato da una maggiore utilizzazione delle calorie, in ragione dell'assai minore quantità di aria necessaria per la sua completa combustione.

Recentissimamente, nel Congresso tenutosi lo scorso mese a Parigi sulle applicazioni dell'alcool, il sig. Brillé ha esposto i ri-

(1) Dott. G. Pedretti, L'automobilista. Edit. Ulrico Hoepli, Milano 1907.

sultati sull'esercizio delle vetture pubbliche (dall'11 giugno 1906 alimentate coll'alcool carburato). Rispetto all'impiego della benzina l'economia realizzata ammonterebbe a L. 310.000, il che darebbe un'altra riconferma dei reali vantaggi economici realizzabili coll'impiego dell'alcool motore.

Da questa scorsa assai rapida fatta attraverso alle applicazioni dell'alcool motore, appare evidente quanto potrebbe farsi in Italia, anche in questo campo che acquista ogni giorno una più accentuata importanza industriale. Non v'ha dubbio che presso di noi, una volta trovata una giusta formola economica e fiscale la quale rendesse possibile di attrarre l'agricoltura ad una più rimunerativa e più intensiva produzione di alcool (la quale oggi, come è noto, è assolutamente inadeguata già ai consumi attuali), vasto impiego potrebbe trovare l'alcool motore sgravando l'economia nazionale di un forte tributo all'estero sotto forma di benzina, ed all'alcool industriale sarebbe così riservato tanto nel campo dei motori per automobili quanto in quello dei motori agricoli e per piccole industrie, altro brillante avvenire. Il problema della denaturazione, sarebbe in questo caso assai semplificato dalla necessaria aggiunta del mezzo carburante.

Concludendo, la Commissione della Società Chimica di Milano, nel precipuo intento di far sì che l'impiego dell'alcool industriale abbia anche in Italia ad assurgere a quell'importanza che da tempo ha raggiunto presso le nazioni industriali d'Europa, a favore dell'industria e dell'agricoltura nazionale, fa voti perchè:

1° Sia concesso l'abbuono totale della tassa sull'alcool denaturato o quanto meno sia esteso il criterio che presiedette alla fissazione dei vari abbuoni che si accordano all'alcool alimentare, anche allo spirito che viene passato all'adulterazione;

2° Sia migliorata la qualità attuale del denaturante generale;

3° Sia avocata allo Stato la spesa relativa;

4° Sia concesso con larghezza, in conformità dei bisogni dell'industria, l'alcool denaturato con denaturanti particolari;

5° Siano favorite le iniziative private tendenti a sviluppare l'impiego dell'alcool per l'alimentazione dei motori.

6° Siano congruamente ridotte le tariffe di trasporto per l'alcool denaturato;

7° Sia da parte degli industriali, fabbricanti e distillatori di alcool dato impulso alla volgarizzazione dell'impiego dell'alcool denaturato, organizzando opportunamente la vendita e l'impiego di tutti quei mezzi che utilizzano tale prodotto, specie per riscaldamento e per illuminazione.

INDICE

FASCICOLO I-II.

FASCICOLO III-IV.

Fascicolo V-VI.

Fascicolo VII-VIII.

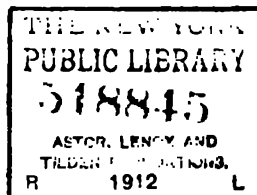
ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta dell'11 gennaio 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° E. Molinari: L'alimentazione dei bachi da seta con foglia disinfettata; 3° Partecipazione ai lavori del Comitato nazionale per l'unificazione dei metodi di analisi degli oli minerali; 4° Partecipazione ai lavori della Commissione nominata dalla Presidenza dell'Unione Saponerie italiane per stabilire le norme per gli assaggi commerciali delle materie grasse; 5° Nomina della Commissione incaricata di assegnare il premio di 500 lire del 1907.

Presidenza del prof. Gianoli. Sono proclamati soci il dott. Mario Vaccari di Milano e il prof. Camillo Manuelli di Roma, viene presentata la domanda a socio dell'enotecnico Raineri Pini di Milano. Dopo aver dato lettura della lettera della Camera di Commercio in risposta all'invio dell'ordine del giorno approvato in una precedente seduta sull'insegnamento tecnico superiore, il Presidente sente il dovere di commemorare i soci decessi nello scorso anno.

Ricordando la grave perdita del senatore De Angeli, del valoroso e benefico industriale che ha saputo dare un così grande impulso alla stampa delle cotonine, il prof. G. Gianoli disse che, allorquando fu annunziata l'immatura morte, il prof. Koerner ebbe già a pronunciare parole di profondo cordoglio, ma che egli sentiva il debito di rendere nuovo omaggio al cuore generoso del socio che volle destinare gran parte del suo avere a beneficio dei suoi operai e del paese ove ebbe i natali. De Angeli non ha scordato il tributo agli studi chimici, che seguiva con vivo interesse, ed infatti assegnò L. 20.000 alla Società di Incoraggiamento d'Arti e Mestieri, della quale fu per tanti anni ascoltato consigliere. Considerando la sua opera per ciò che riguarda il sodalizio, al quale si onorava di appartenere, il Presidente fece rilevare che è alla sua iniziativa che si devono due utilissime istituzioni,

quella degli utenti caldaie a vapore e della prevenzione degli infortuni, le quali provano quanto moderni e filantropici fossero i suoi intendimenti. Enumerando le molteplici sue benemerenze, conchiuse che il nome del senatore De Angeli rimarrà impresso a caratteri d'oro nel libro dei grandi fattori della redenzione industriale del nostro Paese.

Un'altra perdita assai dolorosa fu quella del cav. Roberto Lepetit, altro socio fondatore, che introdusse da noi l'industria degli estratti coloranti e tannici, con due grandiosi stabilimenti a Susa ed a Garessio. Rammentando che la utilizzazione del tannino contenuto nel legno di castagno era già stata tentata nelle nostre valli senza successo, emerge come sia suo merito se questo prodotto è ora divenuto un articolo di esportazione importante, che indirettamente ha assicurato il successo dei metodi rapidi di concia delle pelli. Il Lepetit ha reso notevoli servizi allorchè le grandi fabbriche tedesche di materie coloranti non avevano organizzata in Italia le agenzie per la diffusione dei processi di applicazione dei loro prodotti, ed egli, coi suoi consigli e colle sue pubblicazioni, concorse efficacemente a far risorgere l'arte tintoria. Il manuale del tintore, che pubblicò nel 1874 e che ebbe quattro edizioni, può essere ancora oggi additato per la brevità e per la chiarezza con cui fu redatto.

Il cav. Lepetit ebbe anche una parte non lieve nello sviluppo dell'industria delle materie coloranti derivate dal catrame allorchè faceva i suoi primi passi, poichè associato a Girard, fondò in Inghilterra la prima fabbrica di fucsina col processo dell'acido arsenico e riconobbe che lavando frazionatamente con alcool i violetti di fenilrosanilina si giungeva al *bleu lumière*. Egli si adoperò anche a beneficio dell'agricoltura, essendo stato fra i primi a diffondere l'uso dei concimi artificiali e dei rimedi contro le malattie crittogamiche. Il cav. Lepetit lascia di sè un ricordo gratissimo per l'animo squisitamente gentile e perchè seppe conservare ognora il culto agli studi.

A nome dell'intero Sodalizio il Presidente ha presentato alla famiglia ed ai figli stimatissimi l'espressione del profondo cordoglio.

Altro collega assai stimato del quale è doveroso lamentare la perdita è il cav. Alessandro Pasqualini, che tenne con onore la cattedra di chimica dell'Istituto tecnico di Forlì e diresse quella Stazione agraria. Egli fu uno dei primi ad occuparsi dell'analisi dei prodotti italiani e, sotto questa rubrica, il suo nome figura in molte pubblicazioni forestiere. L'indole sua lo portava a preferire lo studio dei problemi pratici più di quelli scientifici, e perciò le sue indagini erano dirette a prove di coltura, esame di terre, di acque, di concimi, di foraggi ed a tutto ciò che interessava il progresso della sua regione. La Società Chimica si è associata al cordoglio dei suoi concittadini, che seppero apprezzare in lui lo sperimentatore coscienzioso e l'amministratore provetto.

Il Presidente non ha voluto chiudere questa rassegna dolorosa senza ricordare due esimi cultori delle discipline montanistiche, gli ingegneri Pellati e Spirek, non ascritti al Sodalizio, che ebbero parte cospicua nello sviluppo dell'industria mineraria italiana.

L'ing. Niccolò Pellati appartenne per 48 anni al Regio Corpo delle Miniere, ne ebbe le redini per tre lustri, continuando le tradizioni gloriose del Sella, dell'Axerio e del Giordano, con quel sagace indirizzo che fa di questo dicastero una delle migliori istituzioni governative.

Nella sua funzione di ispettore generale delle Miniere, essendogli affidata anche la sorveglianza delle industrie chimiche, egli trovò modo di armonizzare ognora gli interessi del Governo con quello degli industriali, e di recare l'illuminato suo avviso su intricati problemi doganali che non potevano essere risolti equamente senza l'intervento dei tecnici.

Alla memoria di questo funzionario, che all'elevata cultura accoppiava una grande rettitudine, la Società Chimica ha voluto rendere doveroso omaggio.

Altro valente ingegnere al quale il nostro paese deve in gran parte l'assetto attuale dell'industria del mercurio in Toscana è Vincenzo Spirek, morto nell'ottobre scorso. Egli introdusse importanti perfezionamenti nel forno Cermak, che permisero di attivare vantaggiosamente la lavorazione dei minerali estremamente poveri, allorchè sembrava che le nostre miniere dovessero essere abbandonate in seguito all'esaurimento delle concentrazioni cinabrifere. Lo Spirek, boemo di origine, dedicò durante 17 anni tutto il suo ingegno a rialzare le sorti della metallurgia del mercurio e per l'amore fecondo che portò al nostro paese la Società Chimica, per bocca del suo Presidente, ha espresso la propria riconoscenza.

Ebbe in seguito la parola il prof. Ettore Molinari, il quale riferì il risultato di alcune coltivazioni di bachi alimentati con foglia parzialmente disinfettata. Riassunse, innanzi tutto, le precedenti esperienze eseguite dal prof. Lo Monaco, il quale si valse del tachiolo (fluoruro di argento) come agente disinfettante, poi riferì quelle di Pigorini e da ultimo le prove di E. Guarnieri nuovamente con tachiolo, di confronto al *lysoform* od al sapone contenente formaldeide. Siccome le conclusioni a cui erano giunti questi sperimentatori non erano concordanti e peccavano tutte nel senso di essere state fatte sopra un numero di bachi troppo piccolo, il prof. Molinari ha creduto utile di ripeterle anche con un disinfettante moderno, l'ozono, facendole procedere parallelamente a quelle colle foglie lavate semplicemente nell'acqua potabile e colle soluzioni di tachiolo (1:100.000) e *lysoform* (5:1000), coll'assistenza del prof. Franceschini. Iniziò altresì una prova di alimentazione dei bachi con foglia fermentata e colla stessa che aveva subito un lavaggio colla soluzione di *lysoform*, per verificare se si poteva attenuare la mortalità e lo scarso raccolto quando il bachicultore si trova nella necessità di valersi di foglia troppo avvizzita.

Da tutte queste esperienze risulta che l'alimentazione dei bachi con foglia parzialmente disinfettata ha una influenza quasi trascurabile sulla mortalità, sulla precocità dello sviluppo e sul reddito in

bozzoli e in seta e perciò il prof. Molinari consiglia agli studiosi di rivolgere la loro attenzione verso altri punti dell'interessante problema bacologico e crede inutile di insistere ulteriormente con prove dispendiose di questo genere.

Il prof. Gianoli dopo di aver ricordato il fatto che in alcune esperienze eseguite a Montpellier alcuni anni or sono si era constatato un aumento nel peso singolo dei bozzoli ottenuti negli allevamenti con foglia bagnata rispetto a quelli con foglia asciutta, disse che i risultati degli assaggi eseguiti nel Laboratorio della stagionatura da lui diretto, sui bozzoli ottenuti nell'autunno 1907 dal sig. ing. Attilio Bossi e dal sig. E. Guarnieri con foglia parzialmente disinfettata col *lysoform* ed allo stato naturale, avevano confermato i risultati del prof. Lo Monaco, il quale ebbe circa l'11,4 % di aumento, ma non credeva di poter consigliare questa pratica ai bachicultori, occorrendo prove assai più numerose anche per assodare se il nuovo regime non ha conseguenze dannose nei riguardi della resistenza alle malattie infettive e se non pregiudica la qualità dei bozzoli nei riguardi del filandiere.

Il prof. Franceschini ha espresso il dubbio che nelle esperienze sopra riferite non siano stati separati perfettamente i diversi lotti, ma secondo il prof. Molinari, ciò non può essersi verificato che in misura tenue, tale da non cambiare il significato delle prove. Il prof. Franceschini vorrebbe che venisse meglio precisato il fatto dell'aumento della seta prodotta ed in ogni caso si mostra incredulo circa la possibilità pratica di praticare l'ozono nelle bacherie.

Dichiarò, inoltre, che il suo scetticismo riguarda anche l'impiego degli altri disinfettanti, non solo per il costo, ma anche per ciò che la esperienza gli ha additato nei riguardi della influenza che esercita la foglia bagnata.

All'ordine del giorno figurava, inoltre, la partecipazione della Società Chimica ai lavori per la unificazione dei metodi di analisi degli oli minerali, essendo stato chiamato a far parte del Comitato nazionale l'attuale presidente, il quale, col comm. Villavecchia e col dott. Cattaneo, dovrà riferire alla Commissione internazionale, eletta al Congresso del petrolio tenutosi nel settembre scorso a Bucarest, il risultato dei propri studi diretti a porre in armonia i sistemi di assaggio colle esigenze della pratica industriale.

I temi dei quali il Comitato dovrà occuparsi sono i seguenti:

1° Analisi degli oli greggi (specialmente in relazione alla loro lavorazione).

2° Benzina: *a*) prova di distillazione; *b*) grado di raffinazione.

3° Petrolio da illuminazione: *a*) prova di distillazione; *b*) determinazione della vischiosità; *c*) grado di raffinazione; *d*) esame fotometrico.

4° Oli lubrificanti: *a*) determinazione della vischiosità; *b*) determinazione dell'asfalto e della pece; *c*) determinazione del punto di infiammabilità e di accensione; *d*) determinazione dell'acqua.

5° Oli da gas: *a*) rendimento in gas; *b*) esame fotometrico e calorimetrico del gas.

6° Asfalto e pece (specialmente per la distinzione fra asfalti naturali e artificiali).

7° Vaselina ed olio di vaselina.

8° Lubrificanti consistenti: *a*) punto dl sgocciolamento; *b*) determinazione dell'acqua.

Il prof. Gianoli, accettando di prendere parte al lavoro di questa commissione, si propose di farsi eco dei desideri e delle proposte del nostro sodalizio ed ha rivolto preghiera a coloro che si interessano della soluzione di questi problemi di voler esporre in una prossima seduta le proprie idee o di inviare alla Presidenza gli appunti che crederanno del caso.

Pur riconoscendo che nelle recenti pubblicazioni si trovano descritti estesamente pressochè tutti gli assaggi sopra accennati, espresse il desiderio di essere confortato dall'avviso dei colleghi su parecchi punti che crede meritevoli di nuovi studi e anzitutto sui criteri che dovrebbero prevalere per determinare il grado di raffinazione della benzina e specialmente per ciò che riguarda la determinazione di quelle impurezze alle quali si deve il cattivo odore, che è causa di proteste per gli smacchiatori e per coloro che impiegano la benzina come solvente per le materie grasse, ecc. I saggi fino ad ora additati sono esclusivamente qualitativi, mentre importerebbe di precisare se basta esigere la prova col nitrato di argento ammoniacale, o se si devono stabilire dei limiti nel contenuto dei composti solforati in base alla determinazione del solfo.

Per assecondare il desiderio espresso dalla direzione del Touring Club Italiano che ha iniziato un'inchiesta sulla composizione delle benzine del commercio destinate ai motori a scoppio delle vetture automobili, si renderebbe inoltre necessario di precisare le oscillazioni che si possono tollerare nei rapporti fra le diverse frazioni che compongono le benzine, essendo noto che le miscele di idrocarburi, anche quando soddisfano al requisito della densità, non sempre possono carburare sufficientemente l'aria fredda e sono causa di difficoltà nell'avviamento dei motori nella stagione invernale.

Nei riguardi degli oli pesanti destinati all'alimentazione dei motori a combustione diretta, quali criteri devono prevalere nella determinazione delle materie catramose? D'ordinario il contenuto di queste è in relazione alla loro acidità, ma rimane a decidere se devesi prendere come base di confronto il risultato di quest'ultimo assaggio o quello che risulta dal trattamento coll'acido solforico.

Avendo l'esperienza dimostrato che il modo diverso seguito dai chimici per esprimere i risultati delle analisi talvolta è causa di malintesi e di contestazioni, importerà che sia stabilita la forma di esposizione e, laddove è possibile, siano tracciati sommariamente i criteri che l'analista deve seguire quando è chiamato a pronunciarsi in punto a vertenze sulla qualità della merce conseguata.

Il prof. Gianoli ha fatto appello ai soci perchè siano raccolti gli

usi di piazza circa le impurezze tollerabili e le variazioni di titolo che non sono imputabili al venditore, affinchè il chimico esperto si renda conto dello scopo a cui l'analisi mira e diriga la sua attenzione sui componenti che importa di precisare.

La Unione Saponerie italiane ha pure nominato una commissione allo scopo di fissare le norme secondo le quali si dovrebbe procedere all'analisi ed al controllo delle materie grasse e formulare i pareri nei casi di contestazioni contrattuali.

La Presidenza della Società, essendo stata chiamata a partecipare a questa funzione, si farà dovere di ricordare le decisioni prese in precedenza e che furono approvate al Congresso nazionale di chimica applicata a Torino del 1902, in seguito ad una relazione presentata dai dott. Bianchi, Malerba e Romagnoli e dal prof. Gianoli.

L'attenzione era stata rivolta principalmente all'analisi del grasso d'ossa, del sevo e dei cascami d'olio sui quali più frequentemente insorgono contestazioni. È stato ammesso che nei riguardi commerciali si dovesse considerare come materia grassa soltanto quella porzione che i solventi eterei estraggono dal campione non essiccato, intendendo che nelle impurezze si dovessero comprendere anche i saponi terrosi, quando non è altrimenti convenuto. Era stato accennato alla necessità di estendere le ricerche alle materie grasse non saponificabili, perchè la loro presenzà, anche in piccola quantità, influisce grandemente sul valore industriale, quando trattasi di materie prime destinate alla fabbricazione di saponi liquidati e del pari fu richiamata l'attenzione sulla importanza che offre la determinazione degli acidi ossigrassi, in ispecie nell'olio d'oliva estratto dalle sanse col solfuro di carbonio, pel fatto che passano in gran parte nei sottoliscivi quando si procede alla saponificazione e non possono per conseguenza essere assimilati e valutati come acidi grassi ordinari. Il dott. Romagnoli aveva giustamente consigliato di non ricorrere al riscaldamento per essiccare gli acidi grassi dei quali si vuole determinare il titolo, sapendo che laddove esistono acidi ossigrassi si formano lattoni, i quali modificano il punto di rapprendimento o il cosidetto titolo, secondo Dalican.

Anche il valore che si deve assegnare commercialmente a quest'ultimo assaggio dovrebbe formare oggetto di discussione, sapendo che piccole quantità di colesterina spostano notevolmente l'inizio del rapprendimento.

I documenti analitici venuti in luce in questi ultimi anni obbligheranno certamente a rivedere le cosidette costanti chimiche degli oli e dei grassi che servono per stabilire la loro purezza affinchè, ad esempio, non accada i negozianti di olio d'oliva di trovarsi costretti ad aggiungere altro olio per ottenere il numero di iodio che da taluni capitolati viene considerato come limite minimo.

Il prof. Gianoli crede che ai criteri che ha esposti dovranno essere uniformati i caratteri chimici e fisici delle materie prime, approvati

quattro anni sono dalla Unione Saponerie italiane, affinchè le analisi rispondano allo scopo per cui sono richieste.

Lusingandosi che nel compito che gli è stato affidato sarà assecondato dai colleghi provetti in questo ramo d'analisi, disse che l'epoca delle analisi sommarie è passata; che le arti di cui si valgono i sofisticatori sono assai più raffinate di un tempo e maggiori sono anche le esigenze del pubblico nei riguardi della purezza dei prodotti che acquista e perciò le indagini dei chimici devono essere minuziose.

I soci convenuti accolsero le idee espresse dal Presidente ed i singoli problemi saranno sottoposti ad esame particolare.

Dovendosi da ultimo procedere alla nomina della Commissione per aggiudicare il premio di L. 500 istituito coi fondi raccolti dal prof. Gianoli, per l'anno 1907, i soci convenuti affidarono tale compito alla Presidenza.

Seduta del 25 gennaio 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Giacomo Ciamician sul tema: La chimica organica negli organismi.

Della brillante conferenza, che richiamò nella sala della Federazione una vera folla di chimici e di medici, diamo un riassunto esteso nelle comunicazioni originali.

Seduta dell'8 febbraio 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° A. Menozzi: Sui prodotti non saponificabili del grasso di crisalidi; 3° G. Gianoli: Sulla composizione delle benzine del commercio.

Presidenza del prof. Gianoli. Il Presidente comunica che il 4 corrente venne presentata al dott. Antonio Biffi la pergamena che ricorda il venticinquesimo anno di fondazione della fabbrica di via Savona ed il cinquantesimo della sua carriera industriale. L'omaggio reso al decano dei chimici milanesi, a nome anche dell'Associazione per l'incremento e la tutela dell'industria chimica italiana, reca la firma delle più spiccate personalità della regione che si occupano di questo ramo di studi. Il dott. Biffi si è mostrato assai grato della manifestazione d'affetto che ebbe dai colleghi ed ha voluto dare nuova prova del grande suo interessamento per il progresso del sodalizio inviando lire duemila per l'incremento degli studi chimici. I soci intervenuti ebbero pure comunicazione che per onorare la memoria del compianto cav. Lepetit, i figli dott. Roberto ed Emilio, con delicato pensiero, hanno rimesso al Presidente lire 2000 per sussidiare le ricerche chimiche.

Il Presidente si riserva di inviare a nome dei soci ai generosi oblatori i più vivi ringraziamenti.

In seguito alla proposta messa all'ordine del giorno della Società Chimica di Roma per la trasformazione di quella Società in Società

chimica italiana, vennero dal Presidente riaperte le trattative colla Società Chimica di Roma e colla Società Chimica di Torino perchè la trasformazione in Società chimica italiana avvenga di comune accordo ed in base ai criterî già da tempo fissati. Il Presidente crede di poter riferire in una prossima seduta l'esito delle trattative iniziate.

Viene presentata dal dott. Cornalba la domanda di poter fare presso la Società Chimica di Milano delle prove di controllo di un nuovo processo da lui trovato di analisi del latte che permette di determinare l'aggiunta di acqua nelle proporzioni anche del 5-10 % eliminando la prova di stalla. La domanda viene accolta e vengono incaricati di occuparsene i prof. Körner, Menozzi e Corbetta.

È proclamato socio il prof. Ranieri Pini e vengono presentate le domande a socio del dott. Giovanni La Spada delle Officine del gas di Milano e del dott. Bartolomeo Bono della Società degli Esplodenti di Cengio.

Terminate le comunicazioni della Presidenza, sono riassunte dal prof. Menozzi le ricerche eseguite, colla collaborazione del dott. Moreschi, sulle sostanze non saponificabili contenute nel grasso delle crisalidi; e dal prof. Gianoli sono esposti i risultati degli assaggi fatti sulle benzine che si trovano in commercio destinate al servizio degli automobili.

Le ricerche del prof. Menozzi ed i risultati del prof. Gianoli sono riportati per esteso nelle comunicazioni originali.

Seduta del 22 febbraio 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° G. Maderna: Sulla metallografia; 3° Proposta perchè la Società Chimica di Milano assuma il nome di Società Chimica Italiana e autorizzazione per erigerla in ente morale: 4° Discussione sul nuovo regolamento per le caldaie a vapore; 5° Questionario per l'inchiesta sul regime degli autoclavi.

Presidenza del prof. Gianoli. Sono proclamati soci il dott Giovanni La Spada di Milano e il dott. Bartolomeo Bono di Cengio. Ha fatto domanda il dott. Pio Martini di Milano.

Il dott. G. Maderna, che ha avuto l'occasione di famigliarizzarsi coi metodi di assaggio dei metalli nel laboratorio dell'illustre prof Le Chatelier, ha riassunto i progressi fatti esponendo quanto segue:

La metallografia, che ha preso in questi ultimi tempi all'estero un grande sviluppo, è un ramo della chimica pura ed applicata che merita di essere conosciuto e studiato a fondo anche nel nostro paese, dove l'industria metallurgica se non ha ancora raggiunto l'importanza che ha presso le altre nazioni, pur tuttavia è così sviluppata da costituire un cespite di ricchezza non indifferente.

La metallografia, nel suo giusto significato, va intesa come lo studio di tutte le proprietà chimiche e fisiche che presentano metalli, metalloidi a carattere metallico e loro leghe. I problemi che essa si

prefigge di risolvere sono parecchi e tutti d'importanza ugualmente grande, tanto dal punto di vista scientifico, che da quello pratico.

Il primo ad essere risolto avrebbe dovuto essere quello della costituzione delle leghe; cronologicamente però esso fu fra gli ultimi, perchè per lungo tempo mancarono le basi teoriche sopra le quali questi studi potevano essere iniziati. Ma la conoscenza perfetta della costituzione di questa sostanza non basta. I diagrammi d'equilibrio che servono a rappresentarci non solo la costituzione delle leghe, ma anche entro quali limiti di concentrazione e di temperatura le varie fasi esistono, nulla ci esprimono circa la distribuzione o la forma degli elementi di struttura: ora, questi dati stanno in istretta relazione colle proprietà meccaniche, motivo principale dell'impiego delle leghe: si comprende, perciò, come studi fatti in questo indirizzo debbano interessare grandemente il tecnico. In pratica però le leghe, non solo non raggiungono mai l'equilibrio di struttura, ma talvolta neppure quello fisico-chimico: per cui altri studi deve intraprendere chi si occupa di metallografia nell'intento di conoscere i sistemi fuori d'equilibrio, i quali in ultima analisi non comprendono che quei fenomeni che sono conosciuti sotto il nome generico di tempera.

Per raggiungere la soluzione di questi problemi, i mezzi impiegati dalla metallografia sono essenzialmente fisici. Quasi tutte le proprietà fisiche che le leghe presentano vengono utilizzate a questo scopo e fra questo la fusibilità, la resistenza elettrica, la dilatazione, la densità e la forza elettromotrice di soluzione.

Queste proprietà però non possono permetterci altro che la costituzione, che i diagrammi d'equilibrio: per riconoscere infatti la distribuzione o la forma delle varie fasi è necessario ricorrere all'osservazione microscopica, metodo di studio iniziato fin dal 1863 dall'inglese Sorby. Questo metodo ha assunto oggidì un'importanza pratica grandissima, poichè, non solo ci permette di risolvere quei problemi alla soluzione dei quali non potremmo arrivare coi diagrammi d'equilibrio, ma altresì ci permette un'analisi quantitativa di certi elementi in determinate leghe; analisi che, se per ora non ha che un campo d'azione limitato, in avvenire dovrà certamente assumere un'importanza grandissima.

Il prof. Namias ha espresso l'opinione che all'esame microscopico dei metalli debba tornare di sussidio grandissimo la microfotografia ed il Presidente, felicitandosi col dott. Maderna, augurò che presto sorga anche da noi un laboratorio speciale al servizio della metallurgia.

***

Sulla proposta che la Società Chimica di Milano prenda il nome di Società Chimica Italiana (Sezione di Milano) e venga eretta in ente morale, parlano Molinari, Carrara, Gabba, Zanotti e Lucchini. Non si prendono deliberazioni trattandosi di modificazione allo Statuto che richiede, in prima seduta, la presenza di almeno un quinto dei soci e si rimanda la discussione ad una prossima seduta, sperando che nel

frattempo maturino gli accordi iniziati colla Società di Roma e di Torino.

Circa il nuovo regolamento sulle caldaie a vapore, nella seduta del 23 novembre p. p. la Presidenza ebbe già a richiamare l'attenzione dei soci sull'obbligo che incombe ai detentori di generatori di vapore e di autoclavi, che funzionano a pressione superiore a quella dell'atmosfera, di denunziare alla Prefettura anche quelli di capacità inferiore a 300 litri, che coll'antico regolamento erano esclusi dalla sorveglianza.

Ha ricordato la facoltà che il Governo si è riservata di concedere l'esonero degli apparecchi, il cui funzionamento, o per semplicità di costruzione, o per piccolezza di dimensioni, o per limitata pressione di lavoro, sia stato sperimentalmente riconosciuto esente da pericoli.

Siffatta concessione non viene però accordata che in seguito alla visita di un perito e su parere favorevole del R. Corpo delle Miniere ed obbliga ad una spesa che supera in alcuni casi il doppio del valore degli apparecchi impiegati nei laboratori chimici, medici e farmaceutici, i quali hanno d'ordinario una capacità di pochi litri.

I soci intervenuti alla seduta del 23 novembre avevano incaricato la Presidenza di far pratiche presso l'Associazione utenti caldaie a vapore perchè fosse senz'altro concessa la esenzione. Ma il Governo non ha creduto di accogliere questa domanda e neppure la istanza della Camera di Commercio di Milano, la quale nella seduta del 24 gennaio p. p. ha chiesto che venisse protratta di due anni l'applicazione del nuovo regolamento.

Il Presidente, dopo di avere riassunto gli appunti che vennero pubblicamente fatti al regolamento, ha espresso l'avviso che, per non uscire dal campo della competenza del sodalizio, non credeva di affrontare la discussione di tutti i problemi che il nuovo regolamento ha sollevato e che perciò avrebbe limitato le proprie osservazioni a ciò che più interessa l'industria chimica.

Fece notare la impossibilità tecnica di munire i piccoli generatori di vapore e gli autoclavi dei laboratori di tutti gli accessori voluti dagli articoli 11, 14, 16 e 19 del regolamento, lamentò l'imbarazzo in cui si dovranno trovare gli ingegneri del R. Corpo delle Miniere, i quali attenendosi letteralmente alle prescrizioni ministeriali non potranno dare parere favorevole alla esenzione delle visite, anche perchè pochi laboratori potranno assumersi un fuochista od un conduttore patentato per il funzionamento di quegli apparecchi. Espresse l'avviso che in queste condizioni non rimanga perciò che di associarsi al voto emesso della locale Camera di Commercio, attendendo che il Governo precisi meglio la estensione che si deve dare all'articolo 1° del regolamento 17 agosto 1907, affinchè si ritengano esclusi dalla sorveglianza i generatori di vapore e gli autoclavi di capacità inferiore a 30 litri e, per eguale ragione, le tubazioni di vapore, gli irradiatori e le stufe per il riscaldamento degli ambienti, i separatori di acqua ed i cilindri delle motrici di vapore, pei quali è illogica l'adozione delle stesse norme di vigilanza adottate per i generatori usuali di vapore.

Proseguendo nella sua esposizione il prof. G. Gianoli disse che non

erano del pari accettabili le proposte che i Direttori delle Associazioni utenti caldaie a vapore formularono nella ottava riunione del 23 settembre 1906, poichè essi pure, non avendo considerato le condizioni speciali degli autoclavi dei laboratori chimici, avevano condizionato la esclusione della sorveglianza alla esistenza non solo di una valvola di sicurezza e del manometro, ma anche all'indicatore del livello ed al tubo di scarico.

Per ciò che riguarda gli autoclavi che si impiegano nelle industrie chimiche, il Presidente disse che la lettura del nuovo regolamento lo aveva persuaso che i compilatori non ebbero un'esatta conoscenza delle condizioni in cui funzionano siffatti apparecchi, poichè credettero di doverli assimilare ai recipienti di vapore. Mentre il regime di questi ultimi non può subire grandi variazioni, essendo la pressione dipendente dal generatore di vapore che li alimenta, negli autoclavi le condizioni della pressione possono variare non solo laddove sono riscaldati a fuoco nudo, ma anche se lo sono col vapore, per la natura dei liquidi che contengono e per le reazioni che si producono durante il riscaldamento e che in ogni caso i pericoli sono assai diversi anche per le eventuali corrosioni a cui le pareti sono soggette e perchè il funzionamento è sempre intermittente.

Siccome il nuovo regolamento è muto per i casi nei quali il vapore d'acqua è sostituito in tutte od in parte con altre sostanze volatili, ad es. col gas ammonico, coll'acido solforoso, coi vapori di benzina e nessuna prescrizione è fatta sulla natura dei materiali di cui devono essere costrutti e sulle prove a cui gli apparecchi devono essere sottoposti, appare evidente la necessità che il nuovo regolamento formi oggetto di uno studio più ponderato e non costituisca una inutile vessazione per gli utenti minori.

I chimici convenuti, essendo convinti che le disposizioni emanate costituiscono un ostacolo all'esercizio ed allo sviluppo dell'industria chimica, riconfermarono al Presidente l'incarico di trasmettere al Governo le proprie rimostranze e di associarsi al voto espresso dalla Camera di Commercio di Milano.

All'ordine del giorno figurava inoltre la proposta di una inchiesta sul regime degli autoclavi, che il compianto senatore De Angeli aveva invocata per rimediare alle incertezze che incontrano gli ingegneri incaricati della sorveglianza e del controllo di tali apparecchi, non avendo elementi sufficienti per rendersi conto del loro funzionamento e per garantire la sicurezza del personale addetto a quelle lavorazioni.

Ben poco si sa infatti sulle condizioni a cui devono soddisfare gli autoclavi impiegati per vaporizzare i filati, i tessuti ed i cappelli di feltro, per sottoporre il legno all'azione del vapore, per sterilizzare il crine e le sostanze alimentari in scatole, gli indumenti infetti, per vulcanizzare la gomma, oppure per lisciviare il cotone, il lino, la ca-

nape ed i cenci, per preparare il cellulosio dal legno col liscivio di soda o coi bisolfiti, per disciogliere il silicato di sodio fuso, per saponificare i grassi, per saccarificare l'amido e la fecola, disaggregare i cereali, estrarre il tannino, preparare la magnesia col metodo Pattinson, le materie coloranti artificiali, ecc., e perciò la Presidenza ha proposto di inviare ai soci che ebbero od hanno l'opportunità di famigliarizzarsi colle lavorazioni accennate il seguente questionario:

1° Quali lavorazioni vengono eseguite negli autoclavi, quale è il sistema di riscaldamento e la pressione a cui funzionano?

2° Di quale natura sono le pareti, i rivestimenti interni ed esterni, gli accessori degli autoclavi e se avvengono corrosioni localizzate a determinati punti?

3° Durante il riscaldamento avvengono reazioni chimiche suscettibili di far variare le condizioni di regime?

4° Quali sono i pericoli ed i difetti che presentano gli autoclavi sia nei riguardi costruttivi, come del loro funzionamento e dipendenti dal modo con cui si opera il carico e lo scarico, la chiusura ermetica, il rimescolamento, il controllo della pressione, ecc.?

5° Quali avvertenze sono da consigliarsi ai conduttori degli autoclavi per le lavorazioni speciali considerate?

6° Si ebbero a lamentare accidenti e quali furono le cause?

Il Presidente espresse il desiderio che il sodalizio potesse trovare nelle associazioni fra gli utenti caldaie a vapore validi collaboratori nel compito che si assumeva e, siccome l'egregio ing. Perelli, direttore della Sezione di Milano, aderì volontieri a questo invito, il prof. Gianoli si mostrò assai grato, nutrendo fiducia nell'esito della progettata inchiesta.

Relazione della Commissione incaricata di fissare i requisiti che devono avere i prodotti puri del commercio impiegati nelle analisi chimiche.

PARTE SESTA

discussa ed approvata nella seduta del 15 giugno 1907.

ACIDO METAFOSFORICO: HPO_3.

MASSE O CILINDRI VETROSI INCOLORI.

Acido solforico. — La soluzione di gr. 1 in 20 cc. d'acqua per trattamento con acido cloridrico e cloruro di bario non deve intorbidare.

Acido nitrico. — Gr. 0,50 si sciolgono in 5 cc. d'acqua, e la soluzione viene mescolata con 5 cc. di acido solforico: per sovrapposizione di cc. 2 di soluzione di solfato ferroso non deve manifestarsi anello bruno nella zona di contatto.

Arsenico. — La soluzione di gr. 1 in cc. 5 d'acqua, trattata col reattivo Bettendorf non deve imbrunire dopo riposo.

Metalli pesanti. — La soluzione 1 : 10 non deve cangiare per saturazione con idrogeno solforato e successiva aggiunta d'ammoniaca.

Sostanze riducenti. — La soluzione di gr. 2 in 20 cc. d'acqua, addizionata con cc. 5 di acido solforico e con 2 goccie di soluzione di permanganato potassico $N/_{10}$ deve rimanere colorata in roseo durante 5 minuti.

ACIDO TANNICO: $C_{14} H_{10} O_9$.

POLVERE BIANCO-GIALLASTRA O PICCOLE SCAGLIE.

Solubilità. — Gr. 2 con 5 cc. di acqua, per leggero riscaldamento devono dare soluzione limpida ed incolora: la stessa quantità con 5 cc. d'alcool assoluto si sciolga completamente, e la soluzione rimanga limpida anche dopo aggiunta di 5 cc. di etere.

Residuo. — Gr. 2 per calcinazione non devono lasciare residuo.

ACIDO CLOROAURICO: $AuCl_3 . HCl + 3H_2O$.

CRISTALLI AGHIFORMI, GIALLI, IGROSCOPICI.

Deve sciogliersi completamente in acqua come pure in alcool.

Il residuo della calcinazione di gr. 1 non deve essere inferiore a gr. 0,49: lo stesso, fatto bollire con acido nitrico diluito, dà un filtrato il quale per evaporazione non deve lasciare residuo ponderabile.

ACIDO CLOROPLATINICO: $Pt Cl_4 . 2HCl + 6H_2O$.

MASSE CRISTALLINE O PRISMI DI COLORE ROSSO-BRUNO, DELIQUESCENTI.

Le soluzioni acquosa ed alcoolica devono essere limpide.

Gr. 1 calcinato in crogiuolo di porcellana deve dare non meno di gr. 0,37 di residuo. Questo viene trattato a b. m. con 20 cc. di acido nitrico diluito: il filtrato, tirato a secco e calcinato, non deve lasciare residuo ponderabile.

ACQUA OSSIGENATA: $H_2 O_2$ [1].

LIQUIDO INCOLORO CHE REAGISCE LEGGERMENTE ACIDO AL TORNASOLE.

Peso specifico 1,115 — 1,116, corrispondente al 30 % di $H_2 O_2$.

Residuo. — 10 cc. evaporati a b. m. non devono lasciare residuo ponderabile.

Acido cloridrico. — cc. 1 si diluisce con 20 cc. d'acqua: per trattamento con acido nitrico e nitrato d'argento non si deve avere opalescenza.

Acido solforico. — cc. 1 in 20 cc. d'acqua dà una soluzione che per aggiunta di acido cloridrico e cloruro di bario, a caldo, non deve intorbidarsi.

Acido fosforico - Metalli pesanti. — 20 cc. si evaporano a b. m. ed il residuo si sospende in 20 cc. d'acqua. Di questi 10 cc. si alcalinizzano con ammoniaca e si trattano con la miscela magnesiaca: non si deve avere intorbidamento; l'altra metà sottoposta alla corrente di idrogeno solforato non deve cangiare.

ZINCO: Zn.

GRANULI O CILINDRI BIANCO-GRIGIASTRI, SPLENDENTI.

Arsenico. — Gr. 2 coi quali si faccia funzionare l'apparecchio di Marsh, non devono dare l'anello arsenicale dopo mezz'ora.

---

[1] Gr. 1 si porta a 100 cc. con acqua. Si prelevano quindi 20 cc. che addizionati con 50 cc. d'acqua e 40 cc. di acido solforico diluito si titolano con soluzione $N/_{10}$ di $KMn O_4$: si richiedono almeno 35 cc. di questa soluzione, perchè il liquido rimanga colorato in roseo.

Ferro - Piombo - Rame. — Gr. 10 devono sciogliersi completamente in acido solforico diluito, e la soluzione deve rimanere colorata in rosso per addizione di 1 goccia di soluzione $N/_{10}$ di permanganato potassico.

ZINCO PER PERIZIE CHIMICO LEGALI.

Arsenico. — Deve resistere per un'ora alla prova di Gutzeit.

Ferro - Piombo - Rame (Vedi *Zinco*).

RAME: Cu.

Stagno - Antimonio - Piombo - Argento - Ferro. — Gr. 10 si sciolgono in acido nitrico e la soluzione si porta a secco a b. m.: il residuo dell'evaporazione deve sciogliersi in 100 cc. d'acqua e 10 d'acido nitrico (d = 1,3), rimanendo il liquido limpido anche dopo riposo. 20 cc. di questa soluzione non devono intorbidare nè con acido solforico, nè con acido cloridrico. La rimanente soluzione si sottopone alla corrente d'idrogeno solforato fino a completa precipitazione e si filtra. 20 cc. del filtrato si trattano all'ebollizione con 5 goccie di acido nitrico e quindi con solfocianuro potassico e non si deve avere colorazione rossa. Il liquido restante evaporato e calcinato non deve lasciare residuo ponderabile.

Arsenico. — Gr. 10 si trasformano in solfato che si prova nell'apparecchio di Marsh: non si deve avere anello arsenicale dopo 2 ore.

MERCURIO: Hg.

LIQUIDO MOBILISSIMO A RIFLESSI METALLICI ED A SUPERFICIE SPLENDENTE.

Metalli estranei. — Gr. 20 evaporati accuratamente in capsula di porcellana e calcinati non devono lasciare residuo.

SOLFATO SODICO: $Na_2 SO_4 + 10H_2 O$.

CRISTALLI INCOLORI, EFFLORESCENTI.

La soluzione 1 : 20 deve essere limpida e di reazione neutra al tornasole.

La stessa soluzione:

Acido cloridrico — trattata con acido nitrico e nitrato d'argento non deve mostrare opalescenza;

Metalli pesanti — acidificata con acido cloridrico non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato, nemmeno dopo alcalinizzazione con ammoniaca;

Arsenico — per trattamento col reattivo di Bettendorf non deve colorarsi dopo lungo riposo;

Calcio e magnesio — non deve intorbidare dopo addizione di ammoniaca, per trattamento con ossalato ammonico e fosfato sodico.

BISOLFATO SODICO: $NaHSO_4 + H_2O$.

CRISTALLI INCOLORI O MASSE FUSE BIANCHE.

Acido cloridrico - *Metalli pesanti* - *Arsenico* - *Magnesio e Calcio* - (Vedi *Solfato sodico*).

SOLFOCIANURO POTASSICO: KCNS.

CRISTALLI AGHIFORMI, INCOLORI, DELIQUESCENTI.

Gr. 1 deve sciogliersi completamente a caldo in 10 cc. di alcool assoluto e la soluzione che ne risulta deve essere limpida.

La soluzione acquosa 1 : 20:

Acido cloridrico — nella quantità di cc. 10, trattata con cc. 1 di acido nitrico (d = 1,40) si porta a secco a b. m.: il residuo sciolto in cc. 10 d'acqua dà un liquido che per addizione d'acido nitrico e di nitrato d'argento non deve mostrare opalescenza;

Acido solforico — acidificata con acido cloridrico e trattata con cloruro di bario non deve intorbidare, nè a caldo, nè dopo riposo;

Metalli pesanti — per saturazione con idrogeno solforato non deve cangiare, nemmeno dopo aggiunta di ammoniaca.

SOLFOCIANURO AMMONICO: NH_4CNS.

CRISTALLI AGHIFORMI, INCOLORI, DELIQUESCENTI.

Residuo. — Gr. 5 calcinati in capsula di platino non devono lasciare residuo ponderabile.

Solubilità - *Acido cloridrico* - *Acido solforico* - *Metalli pesanti* (Vedi *Solfocianuro potassico*).

CALCE SODATA.

MASSA BIANCA, POROSA, GRANULATA.

Ammoniaca. — Gr. 2 si sciolgono in 30 cc. di acido cloridrico diluito, si tratta la soluzione con carbonato sodico fino a completa precipitazione, portando con acqua a cc. 200 : 100 cc. del liquido limpido decantato non si colorano in giallo per aggiunta di alcune goccie del reattivo di Nessler.

FOSFATO MONOCALCICO: $Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$.

MASSE CRISTALLINE BIANCHE.

La soluzione 1 : 20 a freddo deve risultare limpida: dopo qualche tempo per riscaldamento si intorbida.

La stessa soluzione limpida:

Acido cloridrico — trattata con acido nitrico non dia opalescenza con nitrato d'argento;

Acido solforico — per aggiunta di acido cloridrico e di cloruro di bario non deve intorbidare nè a caldo nè dopo riposo;

Metalli pesanti — saturata con idrogeno solforato non deve colorarsi;

Ferro — non deve colorarsi in azzurro per addizione di acido cloridrico e di ferrocianuro potassico.

FOSFATO BICALCICO: $Ca\ HPO_4 + 2H_2\ O$.

POLVERE BIANCA CRISTALLINA.

Acido cloridrico. — Gr. 1 si scioglie in acido nitrico diluito e si porta la soluzione a 20 cc. con acqua: non si deve avere opalescenza per trattamento con nitrato d'argento.

La soluzione cloridrica 1 : 20:

Acido solforico — non deve intorbidarsi con cloruro di bario, neppure dopo riscaldamento e riposo;

Metalli pesanti — per azione dell'idrogeno solforato non deve cangiare;

Ferro — trattata con ferrocianuro di potassio non si colori in azzurro.

FOSFATO TRICALCICO: $Ca_3\ (PO_4)_2$.

(Vedi *Fosfato bicalcico*).

OSSIDO DI ZINCO: $Zn\ O$.

POLVERE BIANCA AMORFA.

Zinco metallico e *acido carbonico.* — Gr. 10 devono sciogliersi completamente e senza effervescenza in 100 cc. di acido acetico al 30 %.

La soluzione limpida ed incolora:

Acido solforico — trattata a caldo con cloruro di bario non deve intorbidare, nemmeno dopo riposo;

Acido cloridrico — con nitrato d'argento non deve dare opalescenza;

Metalli pesanti estranei — con carbonato ammonico dà un precipitato bianco, solubile con ammoniaca in un liquido perfettamente limpido ed incoloro, che con idrogeno solforato deve precipitare in bianco;

Metalli alcalino-terrosi — si tratta con ammoniaca fino a completa soluzione del precipitato che si forma dapprima, non si devono

osservare traccie di intorbidamento per aggiunta di cloruro ed ossalato ammonico e di fosfato ammonico.

Acido nitrico. — 1 cc. della soluzione 1 : 10 addizionata a 10 cc. di soluzione solforica di difenilamina, raffreddando, non deve colorarsi in azzurro nella zona di contatto.

Sostanze riducenti. — Gr. 1 si addiziona con 80 cc. di acqua e di acido cloridrico diluito in quantità tale che una piccola porzione vi rimanga indisciolta, si riscalda a 80° e vi si fanno cadere 2 goccie di $KMnO_4$ $N/_{10}$, le quali devono colorare il liquido persistentemente in roseo.

CLORURO DI ZINCO: $ZnCl_2$.

POLVERE BIANCA, DELIQUESCENTE.

Deve sciogliersi completamente in egual peso d'acqua, dando soluzione limpida.

La soluzione 1 : 10:

Acido solforico — acidificata con acido cloridrico non deve intorbidare a caldo nè dopo riposo, per aggiunta di cloruro di bario;

Metalli pesanti estranei — resa acida per acido cloridrico non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato, e per addizione di ammoniaca deve dare un precipitato perfettamente bianco.

Ammoniaca. — 10 cc. si trattano con carbonato sodico fino a precipitazione completa in cilindro graduato, portando quindi a 100 cc. con acqua: si prelevano per decantazione cc. 50 del liquido limpido che si addizionano, previa aggiunta di soluzione di idrato sodico, con alcune goccie del reattivo di Nessler: non si deve manifestare colorazione gialla.

SOLFATO DI ZINCO: $ZnSO_4 + 7H_2SO_4$

CRISTALLI AGHIFORMI, INCOLORI.

La soluzione 1 : 1 deve risultare limpida ed incolora.

La soluzione 1 : 20:

Cloruri — acidificata con acido nitrico non deve dare opalescenza per aggiunta di nitrato d'argento;

Metalli pesanti estranei - Alcalino-terrosi ed alcalini — non deve cangiare per azione di idrogeno solforato e, dopo alcalinizzazione con ammoniaca, per soprasaturazione fino a completa precipitazione con lo stesso gas idrogeno solforato dia un filtrato che portato a secco e calcinato non lasci residuo;

Ferro — per aggiunta di alcune goccie di acido cloridrico non deve colorarsi con solfocianuro potassico.

Acido solforico libero. — Gr. 1 si dibatte con alcool di 90° per qualche minuto e si filtra: il filtrato non deve arrossare la carta di tornasole azzurra.

CLORURO MANGANOSO: $Mn Cl_2 + 4H_2 O$.

CRISTALLI ROSEI, DELIQUESCENTI, SOLUBILI FACILMENTE NELL'ACQUA.

Acido solforico. — La soluzione di gr. 1 in 20 cc. di acqua, addizionata di cloruro di bario non s'intorbidi, nemmeno per riscaldamento e successivo riposo.

Ferro. — Gr. 1 si scioglie in 20 cc. d'acqua e la soluzione addizionata di cloro si porta all'ebollizione; dopo raffreddamento non deve colorarsi con solfocianuro potassico.

Zinco. — Gr. 1 si scioglie in 10 cc. d'acqua e la soluzione si addiziona con gr. 1 di acetato sodico e poche goccie di acido acetico: non deve cangiare per azione dell'idrogeno solforato.

Magnesia - Alcali. — Gr. 1 in 20 cc. d'acqua si tratta con leggero eccesso di soluzione di carbonato ammonico e si filtra: il filtrato per evaporazione e successiva calcinazione non deve lasciare residuo ponderabile.

CARBONATO MANGANOSO: $Mn CO_3 + H_2 O$.

POLVERE BIANCA O LEGGERMENTE ROSSASTRA, COMPLETAMENTE SOLUBILE IN ACIDO CLORIDRICO DILUITO.

Acido solforico - Ferro - Zinco - Magnesio, Alcali. — Sulla soluzione cloridrica, mantenendo le stesse proporzioni. (Vedi *Cloruro manganoso*).

Ammoniaca. – Gr. 1 si scioglie in acido cloridrico diluito e la soluzione viene alcalinizzata nettamente con soda caustica e portata a 200 cc. in cilindro graduato e chiuso. Si prelevano dopo riposo per decantazione cc. 100 e si addizionano con poche goccie del reattivo di Nessler: non si deve avere colorazione gialla.

CLORURO RAMEICO: $Cu Cl_2 + 2H_2 O$.

CRISTALLI AGHIFORMI VERDI DELIQUESCENTI.

Solubilità. — Gr. 5 si sciolgono completamente in cc. 5 di acqua, e la soluzione deve rimanere limpida per aggiunta di 5 cc. d'alcool a 90°.

Acido solforico. — La soluzione 1 : 20 trattata con acido cloridrico e cloruro di bario non deve intorbidare, neppure a caldo.

Metalli alcalini e ferro. — Gr. 4 si sciolgono in 100 cc. d'acqua, la soluzione, dopo aggiunta di acido cloridrico, si sottopone a corrente di idrogeno solforato sino a completa partecipazione e si filtra: il filtrato portato a secco e calcinato non deve lasciare più di 3 mgr. di residuo.

CLORURO RAMEOSO: $Cu_2 Cl_2$.

POLVERE BIANCA CRISTALLINA CHE ALL'ARIA SI COLORA RAPIDAMENTE IN VERDE.

Si deve sciogliere facilmente in acido cloridrico ed in ammoniaca.
Acido solforico - *Metalli alcalini* - *Ferro* (Vedi *Cloruro rameico*).

CLORURO PALLADOSO: $Pd Cl_2$.

MASSE CRISTALLINE ROSSO-BRUNE.

La soluzione acquosa deve essere limpida.

Gr. 1 calcinato deve lasciare un residuo non inferiore a gr. 0,49, che fatto bollire con acqua dà un filtrato, il quale per evaporazione non deve lasciare residuo ponderabile.

Platino. — Gr. 0,10 sciolti in 10 cc. d'acqua per trattamento con ammoniaca dieno un precipitato solubile completamente in eccesso di reattivo.

Rame e ferro. — La stessa soluzione ammoniacale si fa attraversare da una corrente di gas acido cloridrico fino a completa precipitazione: il filtrato per aggiunta di ammoniaca non deve colorarsi in azzurro, nè dare precipitato rosso-bruno.

NITRATO D'URANILE: $Ur O_2' (NO_3)_2 + H_2 O$.

CRISTALLI GIALLO-VERDASTRI.

Solubilità. — Gr. 2 in 10 cc. d'acqua devono dare soluzione limpida.

Acido fosforico. — 20 cc. della soluzione 1 : 20 non devono intorbidarsi per aggiunta di acetato di sodio nemmeno dopo lungo riposo.

Acido solforico - *Metalli pesanti* - *Metalli alcalino-terrosi* - *Alcali* (Vedi *Acetato d'uranile*).

ACETATO D'URANILE: $Ur O_2 (CH_3 . COO)_2 + 2H_2 O$.

CROSTE CRISTALLINE GIALLE.

La soluzione acquosa 1 : 20, che deve risultare limpida:

Acido solforico — acidificata con acido cloridrico non deve intorbidare per aggiunta di cloruro baritico, nè per riscaldamento nè dopo riposo;

Metalli pesanti — resa acida per acido cloridrico non deve cangiare per saturazione con idrogeno solforato;

Metalli alcalino-terrosi — per addizione di ammoniaca e di carbonato ammonico non deve dare precipitato alcuno.

Alcali. — cc. 40 si trattano con eccesso di ammoniaca ed il filtrato si evapora fino a secchezza: il residuo ripreso con acqua non deve richiedere più di 1 cc. di HCl $N/_{10}$ per essere saturato.

Acetato uranoso. — La soluzione di gr. 1 in cc. 20 d'acqua e cc. 1 d'acido solforico diluito deve colorarsi in roseo per aggiunta di 2 goccie di soluzione $N/_{10}$ di permanganato potassico.

SOLFURO FERROSO: Fe S.

MASSE FUSE O CILINDRI NERI O GRIGIASTRI A FRATTURA SPLENDENTE.

Trattato con acido solforico diluito a caldo deve sviluppare non meno del 32 % di H_2S.

CARBONE ANIMALE.

POLVERE NERA, ASCIUTTA, LEGGIERA.

Gr. 1 calcinato non deve lasciare più di 7 cgr. di residuo.

Potere decolorante. — Gr. 1 deve decolorare completamente 20 cc. d'una soluzione al 5 % di caramello, diluita in 200 cc. d'acqua.

Acidi cloridrico e solforico. — Gr. 2 si fanno bollire con 50 cc. di acqua, il filtrato incoloro e neutro diviso in due porzioni non deve dare che opalescenza leggiera con nitrato d'argento e leggerissimo intorbidamento con cloruro di bario.

Metalli pesanti - Calce. — Gr. 1 si tratta con 50 cc. di acido cloridrico diluito (1:10) e si filtra: metà del filtrato saturato con idrogeno solforato non deve imbrunire nemmeno dopo aggiunta di ammoniaca; il rimanente non deve intorbidare per trattamento con ammoniaca ed ossalato ammonico.

Idrogeno solforato. — Gr. 1 si tratta con 50 cc. di acido cloridrico diluito (1 : 10) e si porta all'ebollizione: una carta all'acetato di piombo esposta ai vapori non deve imbrunire.

Sostanze insolubili in alcool. — Gr. 1 si addiziona con 10 cc. di alcool, si riscalda all'ebollizione e si filtra: il filtrato evaporato non deve lasciare residuo.

Comunicazioni originali

SOLUBILITÀ DEI VERI E FALSI TANNATI DI CHININA.

Nota di **F. Muraro**

letta nella seduta del 14 dicembre 1907.

L'interessante discussione sul tannato di chinina, che particolarmente si svolse in seno al nostro Consiglio Superiore di Sanità, portò nel campo chimico ottimo contributo di cognizioni su di tale composto. In modo speciale intendo qui accennare alle due pregevoli pubblicazioni: P. Spica e U. Pazienti, " *Ricerche sul tannato di chinina e sui cioccolatini al tannato di chinina* " (1) e P. Biginelli, " *Veri e falsi tannati di chinina commerciali* " (2), la prima che tratta essenzialmente della solubilità del tannato di chinina in rapporto al suo assorbimento nell'organismo, e l'altra che tende a fare conoscere una nuova categoria di tannati, i veri tannati di chinina, differenziandoli dai falsi, fino allora non creduti tali.

Queste pubblicazioni, che stanno a dimostrare come poco ed inesattamente si conoscesse prima su questa sostanza, aprono nuovo campo di studio e presentano nuovi problemi da risolvere.

Mettendo pertanto in relazione le due note, ne risulta come le ricerche fatte sulla solubilità di uno fra i tannati di chinina si debbano estendere ai nuovi composti, poichè, nel caso di non inferiore solubilità, questi senza dubbio per gli altri caratteri, sono nella pratica da preferirsi.

Tale precisamente lo scopo che mi sono proposto.

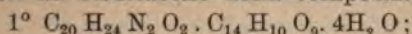
---

(1) *Atti R. Istituto Veneto*, 1907.

(2) *Gazzetta Chimica Italiana*. - Settembre, 1907.

(3) Questo sale ottenuto costantemente nelle condizioni di esperienza sopradette non corrisponde ad alcuno di quelli descritti dal Biginelli (l. c.): mi sembra pertanto interessante uno studio più completo sopra le varie combinazioni della chinina coll'acido tannico; ciò che mi propongo di fare.

Ho istituiti i saggi di solubilità su due tannati veri che all'analisi mi risultarono della composizione:

1° $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_{14}H_{10}O_9 . 4H_2O$;

2° $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . (C_{14}H_{10}O_9)_3 . 8H_2O$ ([3]), e su di un falso tannato della formola $(C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4)_2 (C_{14}H_{10}O_9)_5 . 14H_2O$.

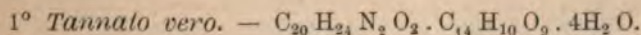
Il primo tannato vero fu preparato versando lentamente in una soluzione di una parte di chinina in alcool di 95°, una soluzione pure in alcool dello stesso grado di una parte di acido tannico ([1]), ed agitando. Il precipitato venne raccolto su filtro, lasciato gocciolare, asciugato fra carta ed esposto all'aria fino a che si ridusse facilmente in polvere per triturazione in mortaio. È in polvere leggera, di colore bianco-sporco.

Il secondo fu ottenuto seguendo lo stesso metodo, ma con soluzioni, ambedue in alcool di 95°, di chinina parti 1 e di acido tannico parti 2. Si presenta come polvere meno leggera e di colore bianco-sporco più intenso del precedente.

Il falso tannato si ebbe versando a poco a poco una soluzione in acqua distillata, d'acido tannico parti 2, in una soluzione, pure acquosa, di bisolfato di chinina parti 1, mantenuta in agitazione. Il precipitato fu subito raccolto su filtro ed aspirato alla pompa, passato poi in un bicchiere fu spappolato con acqua ed aspirato di nuovo alla pompa; infine venne fuso nel doppio del suo volume di acqua a circa 70°, ed essiccato all'aria alla temperatura di 30°. Si ottiene così in polvere di colore giallo-paglierino.

L'acqua di cristallizzazione in questi composti fu determinata per riscaldamento della sostanza a 100°, in corrente d'aria secca: la chinina per estrazione con etere, dopo trattamento con soluzione di soda caustica; l'acido solforico nel falso tannato, per precipitazione con nitrato di bario del liquido ottenuto dalla separazione della soluzione eterea, acidificato fortemente con acido nitrico.

Riporto qui le medie ottenute nelle analisi dei composti sopradescritti:

1° *Tannato vero.* — $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_{14}H_{10}O_9 . 4H_2O$.

	Calcolato	Trovato
Acqua	10,02	10,05
Chinina	45,12	44,83

([1]) Detto leggerissimo, della *Chemische Werke vorm. dott. H. Byk* di Berlino.

2° *Tannato vero.* — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot (C_{10}H_{14}O_9)_3 \cdot 8H_2O$.

	Calcolato	Trovato
Acqua	8,19	8,07
Chinina	36,85	36,54

Falso tannato. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot (C_{10}H_{14}O_9)_5 \cdot 14H_2O$.

	Calcolato	Trovato
Acqua	9,31	9,42
Chinina	23,94	23,55
Acido solforico . . .	7,28	7,77

Le prove per la solubilità furono fatte nelle identiche condizioni per i tre composti e cioè successivamente nei solventi: acqua, soluzione di acido cloridrico 1 per 1000 e soluzione di acido cloridrico 3 per 1000, tenendo continuamente agitato il liquido, in presenza di un eccesso di sostanza, per un'ora a 37 C. Sul liquido prelevato fu determinata la chinina col metodo volumetrico, usando come indicatore l'ematossilina in soluzione alcoolica.

Espongo i risultati ottenuti:

Solubilità in acqua:

	Chinina in 100 gr.	Tannato di chinina
Tannato vero 1° . . .	0,00	—
Tannato vero 2° . . .	0,00	—
Falso tannato	0,082	0,313

Solubilità in acido cloridrico 1 °/₀₀.

	Chinina in 100 gr.	Tannato di chinina
Tannato vero 1° . . .	0,443	0,984
Tannato vero 2° . . .	0,448	1,210
Falso tannato	0,195	0,847

Solubilità in acido cloridrico 3 °/₀₀:

	Chinina in 100 gr.	Tannato di chinina
Tannato vero 1° . . .	1,645	3,656
Tannato vero 2° . . .	1,760	4,756
Falso tannato	0,359	1,560

Pertanto nelle condizioni di esperienze sopra descritte i veri tannati sono insolubili in acqua [1]: nell'acido cloridrico si sciol-

---

[1] In ambedue i casi passano in soluzione tracce di acido tannico: ciò è provato dalla colorazione rosso-bruna che il liquido, pure rimanendo limpido, assume per trattamento con idrato sodico.

gono nelle quantità non inferiori a quelle richieste per la loro trasformazione in bicloridrato di chinina, impiegando perciò tutto l'acido presente. Evidentemente l'acido cloridrico sposta da detti composti l'acido tannico e porta in soluzione la chinina quasi esclusivamente sotto forma di bicloridrato.

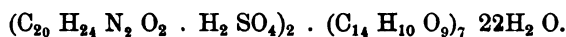
Il comportamento dei due sali rispetto a detti solventi è identico, e la loro solubilità molto approssimativamente uguale.

Il falso tannato, mentre è un po' solubile nell'acqua, lo è meno nell'acido cloridrico che i tannati veri e rispetto alla chinina approssimativamente secondo il rapporto 1 : 2,3 nell'acido cloridrico all'1 °/₀₀; 1 : 4,7 nell'acido cloridrico al 3 °/₀₀.

È da notarsi infine che mentre i due tannati veri tendono a liberare acido tannico trasformandosi in tannati più basici (1), il falso tannato tende a trasformarsi in composto più ricco in acido tannico: di fatti per molti prolungati lavaggi con acqua sono arrivato ad ottenere dal falso tannato descritto un composto che all'analisi mi diede i seguenti risultati:

Acqua	Chinina	Acido solforico
11,30	19,75	5,93

e corrispondente approssimativamente alla formola (2):

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2 \,.\, H_2SO_4)_2 \,.\, (C_{14}H_{10}O_9)_7 \; 22H_2O.$$

Calcolato	11,30	18,53	5,60

Le stesse prove potranno essere ripetute sugli altri sali della chinina coll'acido tannico.

Milano. — Laboratorio chimico dello Stabilimento Carlo Erba
Dicembre 1907.

---

(1) Tanto viene provato oltre che dalla presenza di acido tannico nel saggio della solubilità in acqua, anche per il fatto che mettendo a reagire nella preparazione del 2° tannato una parte di chinina, con due parti di acido tannico, si ottiene un sale con una parte di chinina per 1 ½ di acido tannico.

(2) La maggior percentuale di chinina e, quasi in rapporto di acido solforico sul calcolato, stanno ad indicare la presenza di piccole quantità di composto meno ricco in acido tannico, tendente sempre a perdere bisolfato di chinina, continuandone il lavaggio.

L'ALIMENTAZIONE DEI BACHI DA SETA CON FOGLIA PARZIALMENTE DISINFETTATA.

Comunicazione del prof. **Ettore Molinari**
fatta nella seduta dell'11 gennaio 1908.

In questi ultimi anni l'attenzione di alcuni studiosi si è rivolta all'alimentazione del baco da seta, per vedere se fosse possibile contribuire a migliorare l'allevamento di questo prezioso filugello per ricavarne una maggior quantità di bozzoli e di seta o per prevenirne la mortalità, che talvolta fa stragi in certe bigattiere mal tenute o provviste di seme mal selezionato. Ora poi che alla seta naturale si è posto di fianco un prodotto nuovo, la seta artificiale, che forse in un giorno non lontano potrebbe diventare una temuta concorrente per certi articoli di gran consumo, mentre già fin d'ora è riuscita completamente vittoriosa per alcuni prodotti che prima eran fabbricati solo colla seta naturale (passamanerie, nastri, pizzi, ricami, ecc.), ogni studio che tenda a trovare delle condizioni nuove per accrescere o rendere più sicuro il prodotto del *bombys mori*, trova oggi più che mai la sua giustificazione.

È stato il prof. Lo Monaco, dell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Roma, che fece recentemente [1] delle interessanti prove di alimentazione del baco da seta con foglia di gelso parzialmente sterilizzata.

Egli fece le sue esperienze con 3000 bachi alimentandone una parte con foglia comune e un'altra con foglia bagnata per 40-60 minuti in una soluzione acquosa all'1 : 100000 di *tachiolo* (fluoruro d'argento, già proposto da Paternò e Cingolani per sterilizzare l'acqua) e poi asciugata.

Il risultato finale di quelle prove si riassunse in un aumento dell'11,4 °/₀ del peso dei bozzoli, una diminuzione dell'8 °/₀ della mortalità e uno sviluppo completo e più rapido del baco del 25 °/₀ in confronto ai bachi alimentati con foglia comune.

---

[1] *Archiv. di Farmacologia sperimentale e Scienze affini*, 1903, anno II, vol. II fasc. VI.

Nel 1905 L. Pigorini [1], dello stesso Istituto di Fisiologia di Roma, ha ripetuto le stesse prove con poche centinaia di bachi, determinando l'aumento di peso dei bachi nelle diverse età e determinando anche la loro ricchezza in azoto, arrivando alla conclusione che non vi è differenza nella rapidità di sviluppo completo dei bachi a foglia trattata, confronto a quelli a foglia non trattata, che il peso dei primi al momento d'andare al bosco è 20 % superiore a quello dei secondi, che l'azoto diminuisce relativamente coll'aumentare del peso. Il maggior peso dei bachi è dato da un maggior consumo di foglia e dalla migliore assimiliazione della medesima.

Nel 1906 E. Guarnieri [2] iniziò alla Scuola Agraria femminile di Niguarda (Milano) delle nuove prove su 5 lotti da 200 bachi ciascuno, disinfettando la foglia con diverse soluzioni di tachiolo durante 1 ora e più, e con soluzioni di *lysoform* (sapone saturo di formaldeide) a varie concentrazioni 0,5, 3 e 5 ‰.

In una prima serie di esperienze iniziate sui bachi dopo la 3ª muta, non si ebbe alcun vantaggio, anzi una maggiore mortalità nel lotto alimentato con foglia al tachiolo, e invece si raggiunse un aumento del 50 % del reddito in bozzoli specialmente col lotto al 5 ‰ di lysoform, in confronto al lotto di prova alimentato con foglia comune non disinfettata.

In una seconda serie di prove iniziate sui bachi sin dalla prima età nel mese di settembre, si ebbe col tachiolo un maggior reddito in bozzoli del 25 % e col lysoform del 30 % per bachi di razza bianca chinese e un maggior reddito del 12 % e rispettivamente del 13,5 % per bachi di razza giallo-oro.

Il Guarnieri afferma che nella prima esperienza il maggior reddito col lysoform non dipese da maggiore ingestione di foglia, ma dalla migliore assimilazione della stessa; nella seconda prova invece ammette una maggior voracità nei bachi a foglia disinfettata. Esclude in un caso e nell'altro una maggior precocità o rapidità di sviluppo e rispetto alla mortalità non trovò nessun vantaggio, anzi in certi casi ebbe maggior mortalità nei bachi a foglia parzialmente disinfettata.

Trascurando altre esperienze meno interessanti e meno attendibili di altri sperimentatori, si vede subito che vi è una notevole discordanza nei risultati dei tre studiosi sopracitati, e però in tutti predomina la convinzione che il reddito in bozzoli risulti aumentato alimentando i bachi con foglia parzialmente disinfettata.

---

[1] *Archiv. di Farmacologia sperimentale e Scienze affini*, 1905, anno IV, vol. IV, fasc. II e III.

[2] *Agricoltore toscano*, 1907, pag. 156.

In Lombardia, in Toscana e nel Veneto si fecero in questo anno da parecchi agricoltori esperienze pratiche su vasta scala i cui risultati, pure contradittori, non sono ancora tutti pubblicati.

A me è sembrato però che le esperienze sopra ricordate peccassero tutte anche nel senso d'essere state fatte sopra un numero di bachi troppo piccolo, e di averle condotte con delle cure che troppo si staccano dalle condizioni della pratica agricola.

*
* *

Dato questo, credetti utile ripetere le prove anche con un disinfettante moderno, l'*ozono*, che già diede così interessanti e benefici risultati nella sterilizzazione dell'acqua destinata alla alimentazione umana (1).

Per mettermi in condizioni il più vicino possibile a quelle pratiche, ho iniziato le prove sopra circa 14 000 bachi subito dopo il primo risveglio, divisi poi in diversi lotti per le diverse esperienze e queste vennero predisposte secondo i consigli dell'egregio prof. Franceschini della R. Scuola d'Agricoltura di Milano, il quale alla sua insuperabile competenza bacologica teorica e pratica, aggiunse una certa diffidenza — in parte giustificata — sull'efficacia della disinfezione dell'alimento dei bachi Furon così disposte diverse prove di controllo per evitare poi erronee interpretazioni dei risultati, e le cure pratiche dell'allevamento, fatto in un locale della Società di Incoraggiamento d'Arti e Mestieri, vennero affidate ad un esperto *bigattino* della Brianza.

Debbo qui rinnovare all'egregio prof. Franceschini i più vivi ringraziamenti per i suoi preziosi consigli e per le frequenti visite che gentilmente accettò di fare durante l'allevamento dei bachi, allevamento che si protrasse (dopo la prima muta) dal 29 maggio al 23 giugno 1907.

Non mi soffermo a descrivere in dettaglio le diverse fasi dell'allevamento, giacchè non presentarono nulla d'anormale, nè per la mortalità, nè per il clima. Tutto procedette regolarmente come avviene nei grandi allevamenti della Brianza.

Ecco invece come furono predisposte le diverse prove.

Si partì da una partita di bachi di razza gialla e da un'altra di *razza incrociata,* eseguendo su ognuna le stesse esperienze, e precisamente sino al termine della 4ª dormita si tenne divisa

---

(1) Vedi E. MOLINARI: *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1903, pag. 145, e *Agricoltura Moderna*, 1904, pag. 605 e 1905, pag. 147-157.

ciascuna razza in due lotti, uno dei quali era alimentato con foglia di gelso fresca comune, e l'altro con foglia sottoposta per un'ora all'azione di aria ozonizzata [1] in apposite cassette.

Dopo la 4ª muta si suddivisero quei grossi lotti in lotti più piccoli per iniziare, su parte di essi, anche le seguenti prove: 1° alimentazione con foglia fresca immersa per 40-50 minuti in una soluzione acquosa al 5 ‰ di lysoform e poi centrifugata, per avere sempre lo stesso grado di umidità; 2° alimentazione con foglia fresca bagnata con acqua comune e poi centrifugata per vedere, come ben osservò il prof. Franceschini, se un'eventuale influenza nell'accrescimento dei bachi e sul loro reddito non fosse dovuto al solo fatto dell'ingestione di foglia bagnata con acqua, indipendentemente quindi dal disinfettante.

Si iniziò poi una prova di alimentazione dei bachi *con foglia fermentata* tal quale, ovvero fermentata e trattata coll'ozono o colla soluzione di lysoform per stabilire se nel caso — che si verifica di frequente nella pratica nella stagione calda e quando l'agricoltore deve acquistare foglia in località lontane — di dover alimentare i bachi con foglia fermentata e guasta, non si potessero attenuare, con quei disinfettanti, le gravi conseguenze che ordinariamente si verificano nei grandi allevamenti di bachi coll'accresciuta mortalità e collo scarso e scadente prodotto che ne risulta.

I risultati finali di tutte queste esperienze, per renderli più espressivi e meglio confrontabili, preferisco riassumerli in un unico specchietto, osservando che alla fine delle prove si raccolsero complessivamente oltre 10.500 bozzoli e la differenza col numero di bacolini dai quali sono partito, si spiega facilmente colle inevitabili perdite nei letti di ricambio, specialmente nelle prime età, con alcuni disperdimenti pure inevitabili e colla morte pure inevitabile di diversi bachi flaccidi, gialloni e nani. Non essendosi potuto constatare condizioni anormali di allevamento e di sviluppo nei diversi lotti, giacchè la mortalità fu quasi eguale dovunque e ad ogni modo *nessuno dei trattamenti della foglia migliorò le condizioni della mortalità e degli scarti dei bozzoli*, così possiamo senz'altro ritenere confrontabili i risultati finali ottenuti sui 10.500 bozzoli, pei quali prendiamo in ogni lotto le medie che si riferiscono a 100 bozzoli.

Le misurazioni e determinazioni sui bozzoli vennero eseguite dal laboratorio della Società Anonima Cooperativa per la stagionatura e l'assaggio delle sete ed affini in Milano.

Ecco intanto il quadro riassuntivo dei risultati:

---

[1] Ottenuta coi soliti ozonizzatori (E. MOLINARI: *Trattato di Chimica inorganica*, 2ª edizione, pag. 259) e contenente circa 9 gr. di ozono p. 1 m³. d'aria.

		FOGLIA	Peso di 100 bozzoli secchi con 11 % umidità.	Per 100 gr. crisalide secca si hanno di involucro secco	Grammi di involucro setaceo secco per 100 bozzoli	Lunghezza della bava dipanabile (¹)	
						Lungh.ª media per un bozzolo	Rottura alla trattura media per un bozzolo
			a	*b*	*c*	*d*	*e*
			gr.	gr.	gr.	m.	
I Lotto	(G)	fresca comune . . .	61	79	27	747	0,2
II „	(I)	„ „ . . .	56,75	88	26,56	741	—
III „	(G)	„ + lysoform	58,26	85	26,76	788	—
IV „	(I)	„ + „	57,80	73	24,39	745	—
V „	(G)	„ ozonizzata .	63,21	73	26,67	803	1 ¼
VI „	(I)	„ „ .	61,66	79	27,21	785	1,—
VII „	(I)	„ bagnata . .	58,95	75	25,26	822	—
VIII „	(G)	„ „ . . .	59,20	82	26,67	893	—
IX „	(G)	fermentata	34,42	76	14,86	547	—
X „	(I)	„	32,55	90	15,41	548	0,7
XI „	(I)	„ lysoform . .	31,20	87	14,51	515	—
XII „	(G)	„ „ . .	32,11	91	15,29	625	1,—
XIII „	(G)	„ ozonizzata .	35,46	93	17,09	630	0,3
XIV „	(I)	„ „ .	33,16	88	15,52	660	1,5

(¹) Filandone 6 in bacinella *Dusuzeau* a 75° facendo la scopinatura e la trattura con acqua distillata.

Sui bozzoli dei lotti I, II, V, VI vennero eseguite anche le seguenti prove:

		Peso di 450 m. filo	Titolo denari legali	Prove sulla bava (media di 20 prove)		
				elasticità	forza	forza per denaro
Lotto	I	gr. 0,1344	2,66	mm. 115,20	gr. 9,55	gr. 3,56
„	II	„ 0,1221	2,44	„ 108,—	„ 8,15	„ 3,34
„	V	„ 0,1272	2,54	„ 125,80	„ 9,60	„ 3,77
„	VI	„ 0,1269	2,53	„ 99,20	„ 9,25	„ 3,65

Debbo ancora rilevare che negli ultimi giorni dell'allevamento i bachi con foglia bagnata al lysoform e quelli con foglia bagnata con sola acqua, all'aspetto erano egualmente ben sviluppati e sembravano un po' più grossi di quelli delle altre prove. Molto tristi invece erano tutti quelli alimentati con foglia fermentata (con o senza trattamento). I primi ad andare al bosco furono quelli con foglia ozonizzata, ma l'anticipo non fu che di circa 24 ore su quelli al lysoform e a foglia comune; invece quelli a foglia fermentata tardarono 3-4 giorni.

Conclusione.

Da queste esperienze risulta che l'alimentazione dei bachi con foglia parzialmente disinfettata, ha una influenza quasi trascurabile sulla mortalità, sulla precocità dello sviluppo, sul reddito in bozzoli (in peso) e in seta. Se una piccola differenza si vuol trovare in quei risultati, essa parlerebbe forse a vantaggio dell'ozono, non certo del lysoform e per conseguenza del tachiolo (perchè questo secondo il Guarnieri, è meno vantaggioso del lysoform) e ad ogni modo è consigliabile agli studiosi di rivolgere la loro attenzione ad altri punti dell'interessante problema bacologico, ed è anche inutile che gli agricoltori insistano ulteriormente con prove dispendiose in questo senso.

Milano, 23 dicembre 1907.

Laboratorio chimico.
della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

LA CHIMICA ORGANICA NEGLI ORGANISMI

Riassunto della Conferenza del prof. **G. Ciamician**
tenuta nella seduta del 25 gennaio 1908.

I meravigliosi progressi realizzati nell'ultimo ventennio nella sintesi organica permettono di pensare alla soluzione di problemi che sembravano pochi anni fa ancora molto lontani, tanto che al presente possiamo sperare prossimo il giorno in cui potranno essere preparate nei laboratori anche quelle sostanze degli organismi vegetali ed animali che finora, data la complessità del loro edificio molecolare, hanno resistito a tutti i tentativi di sintesi.

Ma con ciò la chimica biologica non ha completamente esaurito il suo compito. Esiste, infatti, una enorme differenza fra i metodi che si impiegano generalmente nei laboratori per la riproduzione delle materie organiche, anche più semplici, e quelli di cui si valgono le piante. Queste posseggono delle attitudini speciali che destano l'invidia del chimico. Mentre noi nei nostri laboratori dobbiamo ricorrere a temperature elevate, mettendo in giuoco le più energiche affinità chimiche, gli acidi minerali e le basi più forti, gli alogeni ed i metalli più elettropositivi, dobbiamo insomma impiegare quelle che si potrebbero chiamare *le grandi artiglierie chimiche*, le piante compiono tranquillamente, serenamente al sole, un vero idillio chimico, e fanno il grandioso lavoro di sintesi.

Per questo, alla cellula clorofillica bastano, oltre all'azione della luce, le piccole quantità di anidride carbonica o di vapor d'acqua contenute nell'aria, ed alcuni dei composti minerali del terreno.

Con questi mezzi modestissimi le piante preparano quella numerosa e svariata serie di sostanze che noi tanto a stento riusciamo a riprodurre in laboratorio.

Ad esempio, l'acido citrico può essere preparato col metodo indicato da Grimaux, nel 1881, movendo dall'acido carbonico che costituisce pure il punto di partenza, come si è detto, anche pei vegetali.

Dall'acido carbonico, passando attraverso all'aldeide formica e alla sua cianidrina, si può arrivare all'acido acetico ed all'acetone.

Da questo, per azione del cloro, si ha il bicloroacetone, la cui cianidrina saponificata dà l'ossiacido, dal quale, per azione del cianuro potassico e successiva saponificazione, si ottiene finalmente l'acido citrico.

Ma in questa sintesi, non breve nè semplice, il chimico deve ricorrere a mezzi assai energici e violenti, mentre alcune muffe, cioè, dei vegetali inferiori (il Citromyces pfefferianus e glaber) scompongono colla massima facilità il glucosio con formazione di acido citrico in virtù di una reazione che non può per ora essere riprodotta artificialmente.

Come si vede, la chimica organica di laboratorio non differisce tanto da quella degli organismi pel materiale da cui si parte, quanto per la natura dei reattivi che si impiegano.

I reagenti naturali. — Come è noto, la luce solare, e specialmente le radiazioni rosse, che sono comprese fra le linee B e C di Fraunhöfer, costituiscono la sorgente di energia che le

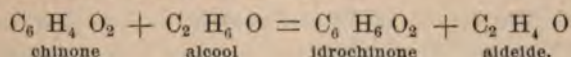
piante clorofillitiche utilizzano per il loro chimismo. Quando i giacimenti di carbone fossile saranno esauriti, l'uomo dovrà pensare a qualche spediente per utilizzare direttamente l'energia che il sole ci irradia.

Dei fenomeni fotochimici finora il meglio studiato è quello fotografico, che è un fenomeno di decomposizione, ma la luce agisce anche provocando la sintesi come nel miscuglio di cloro e idrogeno, e nel processo di assimilazione delle piante verdi.

Già da parecchi anni il prof. Ciamician insieme al dott. Paolo Silber si occupa di ricerche dirette a stabilire quali sono i processi organici che vengono favoriti o determinati dalla luce solare, nell'intento di giovare allo studio dei problemi che riguardano la vita delle piante.

Emerge da questi studi che la luce provoca:

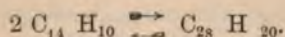
Ossidazioni e riduzioni reciproche, cioè se una coppia di determinate sostanze viene esposta alla luce, l'una si ossida mentre l'altra si riduce, ad esempio:

$$\underset{\text{chinone}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{alcool}}{C_2H_6O} = \underset{\text{idrochinone}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{aldeide.}}{C_2H_4O}$$

Quello che importa porre in rilievo è che per ottenere queste ossidazioni, senza impiego della luce, bisogna ricorrere a agenti ossidanti molto energici.

Autossidazioni, cioè se accanto ad una sostanza autossidabile si trova un composto resistente all'ossidazione spontanea, questo viene pure ossidato, perchè le sostanze autossidabili trasformano l'ossigeno ordinario in ossigeno attivo. Così, ad es., se all'aldeide benzoica sospesa nell'acqua si aggiunge dell'indaco e si espone tutto alla luce solare, l'indaco si scolora, e si ossida trasformandosi in isatina. L'agente ossidante è un perossido instabile in cui si trasforma l'aldeide benzoica alla luce, il quale poi si scinde in acido benzoico ed in ossigeno attivo.

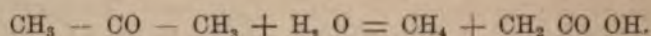
Alle sostanze autossidabili appartengono, sembra, anche gli enzimi ossidanti (ossidasi).

Polimerizzazioni. — La luce agisce in taluni casi provocando delle condensazioni, cioè l'unione di due o più molecole uguali fra di loro per formarne una più complessa. Ad esempio, l'antracene si trasforma alla luce in diantracene e questo ritorna nell'oscurità allo stato monomolecolare. Il processo è dunque inversibile:

$$2\,C_{14}H_{10} \rightleftarrows C_{28}H_{20}.$$

Trasposizioni. — La luce determina in alcuni casi anche delle trasformazioni chimiche, per cui da un composto si passa

ad un altro della stessa grandezza molecolare, ma di costituzione diversa. Così l'acido maleico passa a fumarico.

Scissioni. — Le scomposizioni operate dalla luce su certe materie organiche sono di diversa natura. Ad es., in presenza dei sali di uranio, molti acidi organici perdono alla luce acido carbonico, l'acido succinico si trasforma così in acido propionico. L'acetone coll'intervento dell'acqua viene idrolizzato dalla luce in acido acetico e metano:

$$CH_3 - CO - CH_3 + H_2\,O = CH_4 + CH_2\,CO\,OH.$$

Il mentone dà per idrolisi un acido decilico ed un aldeide simile al citronellal. Sorge a questo punto la domanda, come mai le piante, stando esposte al sole, possano conservare inalterate le loro essenze chetoniche, ad es., il mentone od essenza di menta. La spiegazione la si trova nel fatto che la clorofilla agisce come schermo ottico, assorbendo quei raggi che determinano l'idrolisi.

Sintesi per mezzo dell'acido cianidrico. — L'acetone reagisce alla luce coll'acido prussico generando la acetonilurea, che altrimenti non si può avere per azione del solo acido cianidrico; così pure è provocata dalla luce la trasformazione dell'acido cianidrico in ossalato ammonico.

L'acetonilurea per idrolisi dà ammoniaca, acido carbonico ed acido isoaminobutirrico. Se fosse possibile di ottenere da corpi chimicamente simili all'acetone, come, ad esempio, partendo dalle aldeidi giungere ad acidi amidati per azione dell'acido cianidrico alla luce, si sarebbe fatto un gran passo nello studio del problema della sintesi delle materie proteiche.

La clorofilla. — Nelle piante verdi gli effetti fotochimici sono legati alla presenza della clorofilla, il cui pigmento verde è affine al pigmento rosso del sangue, ed entrambi derivano dall'emopinolo. Secondo le recenti ricerche del Willstätter, la clorofilla sarebbe un estero del fitoso (sostanza a funzione alcoolica) colle clorofilline che sono acidi azotati. La clorofilla non contiene nè ferro, nè acido fosforico, invece le clorofilline contengono magnesio (circa il 3 %), ma non allo stato salino, sebbene come composto organo metallico.

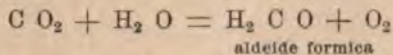
Analogamente a quanto fa il ferro nell'emoglobina, che ne determina l'azione ossidante, si può supporre che il magnesio eserciti nella clorofilla un'azione riducente.

Gli enzimi. — Agiscono nelle trasformazioni di chimica organica cataliticamente, in modo analogo a numerose altre sostanze impiegate correntemente nei laboratori e nell'industria.

Secondo l'Ostwald, l'ufficio del catalizzatore sarebbe paragonabile a quello del lubrificante nelle macchine, cioè il catalizzatore agisce *modificando la velocità di reazione*, ma sempre e solamente in quei processi che già si compiono spontaneamente. Il paragone però non calza in modo del tutto perfetto, il glucosio, ad esempio, subisce per azione degli enzimi, oltre che la scissione alcoolica, anche la lattica, la butirrica, la citrica; forse fra il fermento ed il substrato fermentante vi deve essere una corrispondenza nella disposizione degli atomi nello spazio analogo a quella che corre fra il congegno della chiave e quello della serratura. Forse il catalizzatore in una prima fase del processo entra in combinazione col fermentante per formare un composto meno stabile che poi spontaneamente si scinde in un dato modo liberando nuovamente il fermento (analogamente agisce l'acido solforico nell'eterificazione dell'alcool). Comunque sia da rappresentarsi il modo d'agire degli enzimi, essi hanno per noi la più grande importanza in quanto che possono compiere con grande facilità quelle reazioni che nei nostri laboratori realizziamo solamente coll'impiego dei reattivi più violenti. Così i fermenti, oltre che l'idrolisi, provocano anche la sintesi dei grassi e anche in parte quella degli zuccheri non molto complessi.

Oltre che i processi idrolitici e sintetici, anche quelli di ossidazione, che interessano i fenomeni di respirazione, sono dovuti ad agenti catalizzatori (ossidasi), e forse anche allo stesso ordine di fenomeni deve essere ascritta la fecondazione dell'uovo e la germinazione dei semi.

L'assimilazione nelle piante verdi. — Il fenomeno fondamentale, come è noto, è questo: che le piante clorofillitiche assorbono l'anidride carbonica dell'aria e per influenza delle radiazioni rosse la scompongono coll'intervento dell'acqua, liberando ossigeno e formando per condensazione l'amido. Ma evidentemente l'amido non è il primo prodotto: esso è, con tutta probabilità, preceduto dalla formazione di qualche zucchero, che a sua volta potrà prendere origine, secondo l'ipotesi del Baeyer, dalla aldeide formica:

$$C\,O_2 + H_2\,O = \underset{\text{aldeide formica}}{H_2\,C\,O} + O_2$$

La sintesi de' laboratori insegna poi che dall'aldeide formica si può passare per condensazione ai triosi ed agli esosi (zuccheri).

Le sostanze fondamentali. — Le materie organiche più importanti che costituiscono gli organismi sono i grassi, i carboidrati e le proteine.

I grassi. — La loro sintesi, partendo dagli acidi grassi e dalla glicerina, avverrà certamente col mezzo dei fermenti lipatici. Gli acidi grassi e la glicerina possono derivare dagli zuccheri (durante la maturazione dei semi oleosi l'aumento nella propor. zione delle materie grasse va di pari passo colla diminuzione degli idrati di carbonio).

Gli idrati di carbonio. — Si può supporre che il processo sintetico naturale non sarà essenzialmente diverso da quello di laboratorio per le materie zuccherine più semplici.

Per le materie zuccherine più complesse e per l'amido le nostre conoscenze sono meno complete: di esse ci è nota l'idrolisi, ma ci manca ancora la sintesi. La questione del celluloso si presenta anche più complessa. In questo caso sono incerti anche i prodotti intermedi di idrolisi.

Proteine. — Sono colloidi, come gli idrati di carbonio ad elevato peso molecolare. Le sostanze organiche fondamentali degli organismi non sono pertanto edifici molto stabili, in esse non tutti gli atomi di carbonio sono fra loro direttamente congiunti. Un tale edificio atomico si spezzerebbe difficilmente senza l'intervento di reattivi chimici molto energici. In queste sostanze invece le singole parti sono connesse fra di loro per un atomo di ossigeno come nei grassi, nelle lecitine, negli zuccheri complessi, nei glicosidi, oppure per l'imino, NH, come nelle proteine, perciò gli enzimi possono con facilità demolire e ricostruire la molecola.

Così, per le proteine si conoscono vari enzimi idrolizzanti i quali agiscono come gli acidi minerali, dando una serie di sostanze sempre più semplici e più solubili, quali gli albuminati, gli albuminosi ed i peptoni, ed infine degli aminoacidi.

Da vari autori, ma specialmente dal Fischer, si è supposto che gli elementi di cui si compongono le proteine siano legati fra loro per il residuo iminico NH: il Fischer, come è noto, ha prodotto per sintesi graduale dei composti assai complessi di questa forma che ha chiamati polipeptidi, e che hanno già alcune delle proprietà delle proteine.

Non c'è da dubitare che anche in natura le proteine abbiano origine dagli aminoacidi, i quali mediante l'azione di fermenti possono condensarsi per dare le proteine. Per rendere possibile la migrazione nelle piante, le proteine vengono idrolizzate dalle papaine vegetali e, similmente a quanto avviene coll'amido, trasformate in prodotti più solubili e diffusibili.

Le sostanze accessorie. — I grassi, gli idrati di carbonio, le proteine sono le sostanze fondamentali per le piante, ma quei

meravigliosi laboratori producono una quantità di altri composti come i glucosidi, gli alcaloidi, i terpeni, le canfore, le resine, le materie tanniche e coloranti.

I glucosidi per azione di fermenti, che quasi sempre si ritrovano nella stessa pianta, possono essere idrolizzati in zucchero e nelle più svariate sostanze che ad esso sono combinate, come ad es. l'estratto di mandorle amare nell'amigdalina, l'alcool salicilico nella salicina, l'idrochinone nell'arbutina, l'essenza di senape nel mironato potassico, ecc. Ora queste sostanze, a differenza delle loro combinazioni col glucosio, sono velenose per le piante. L'ufficio dei glicosidi sarebbe pertanto il seguente: essi servirebbero da materiale di riserva per quei composti che per sè stessi sarebbero dannosi quando venissero ad accumularsi nelle piante allo stato libero.

Gli alcaloidi, secondo alcuni autori, rappresentano materiali di riserva per la produzione delle proteine; secondo altri, agenti protettivi contro gli animali. L'ipotesi più probabile è che gli alcaloidi siano il risultato del metabolismo cellulare e provengano dalla scomposizione di materie azotate più complesse, analogamente all'urea, acido ureo, neurina, indicano, ecc., della secrezione animale. Potrebbe darsi che le piante che non contengono alcaloidi trovino modo di sbarazzarsi per altra via di questi residui della metamorfosi regressiva delle proteine.

Finale. — Il problema più alto delle scienze biologiche è naturalmente quello che si riferisce alla trasformazione della materia morta in materia vivente. Sarà mai dato all'uomo di riprodurre per sintesi in laboratorio la materia organica che cresce, reagisce e si riproduce? Evidentemente per ora non abbiamo dati sufficienti per fare alcuna previsione. La questione potrebbe essere posta anche in questo modo: nelle manifestazioni della vita non intervengono altre energie oltre a quelle finora conosciute? e siccome anche a questa domanda non si può rispondere con rigore scientifico, ci viene fatto di domandarci se non sia conveniente formulare l'ipotesi che, oltre alle energie a noi note, ve ne sia un'altra che presiede ai fenomeni della vita. Al conferenziere sembra che questa ammissione di un'energia vitale possa essere utile per l'ulteriore progresso della biologia.

Ora le forze fisiche si possono sempre rappresentare come il prodotto di due fattori, di cui uno esprime una capacità ed è talvolta di natura ponderabile, l'altro un potenziale.

Così, il lavoro meccanico è il prodotto di una forza per lo spazio percorso e la forza viva è rappresentata col prodotto della massa pel quadrato della velocità, la energia termica è il

prodotto della quantità di calore per la temperatura, quella elettrica delle quantità di elettricità (coulomb) per il potenziale elettrico che si misura in volt; anche l'energia chimica può rappresentarsi con un prodotto, di cui il fattore *capacità* è dato dalla concentrazione; il fattore *potenziale* non è ancora ben definibile, si sa solo che nell'azione dei metalli sugli acidi corrisponde al potenziale elettrico.

La nostra energia vitale potrebbe risultare da un fattore che chiameremo *quantità di vita*, l'altro corrispondente al potenziale potrebbe essere quello che costituisce la *volontà*, che sarebbe pertanto in certo qual modo la temperatura dell'energia vitale. La energia vitale può ridursi a zero (morte), tanto per la mancanza del fattore *quantità*, come per quella del fattore *potenziale*. Nel primo caso il fenomeno corrisponderebbe, nell'ordine dei fatti chimici, alla formazione di un composto insolubile, cioè all'annullamento della concentrazione; pel secondo si troverebbe analogia nel fatto che la più grande massa d'acqua diventa inutile meccanicamente quando viene a mancare il dislivello.

Ma qui conviene fermarsi, poichè l'argomento esorbita dai limiti prefissi a questa trattazione. La verità assoluta che forma oggetto di tutte le nostre ricerche è ancora molto lontana: ad essa ci avviciniamo ogni giorno di più, ma forse assintoticamente, per cui all'uomo non sarà forse mai concesso di raggiungerla. Forse è bene che sia così; il saper tutto sarebbe forse peggio che il non saper nulla.

RICERCHE NEL GRUPPO DELLA COLESTERINA [1].

Nota del prof. **A. Menozzi**

presentata nella seduta dell'8 febbraio 1908.

I.

Identità della colesterina dell'uovo con quella della bile.

Le sostanze ricavate dagli animali o dalle piante e descritte nel gruppo della colesterina sono divenute numerose ed ogni giorno il loro numero si accresce. Con tutto ciò le nostre cogni-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

zioni intorno alle sostanze medesime sono ancora assai scarse; non solamente è prematuro parlare oggi di costituzione, ma molte incertezze regnano sui rapporti dei composti descritti in questo gruppo, perchè lo studio ne è finora poco approfondito. Probabilmente sostanze ricavate da materiali diversi e descritte come identiche non lo sono affatto; altre ritenute e descritte come differenti sono invece identiche.

La diffusione delle sostanze appartenenti al gruppo della colesterina nelle piante e negli animali, rende interessante lo studio loro per la chimica biologica. Da alcuni anni in questo laboratorio si attende appunto a ricerche intorno ai composti di questo gruppo, mirando pel momento sopratutto ad uno studio comparativo.

Alcuni anni fa [1] pubblicai i risultati di una serie di osservazioni da cui riusciva dimostrato che la colesterina del latte è in tutto identica a quella della bile. In seguito il dott. Ottolenghi istituì delle ricerche sulla ergosterina, e su una reazione che si credeva atta a distinguere colesterina e fitosterina. (Rendiconti Accademia Lincei, vol. XIV e vol. XV, 1907). Ora comunico i risultati delle indagini fatte sulla colesterina ricavata dall'uovo e su un altro termine appartenente a questo gruppo ottenuto dalle crisalidi del baco da seta e studiato in comune col dottor A. Moreschi.

Il tuorlo dell'uovo di gallina separato dall'albume venne essiccato a bassa temperatura e poscia sottoposto ad estrazione con etere per ricavare il grasso greggio. Dal grasso greggio la colesterina fu separata mediante il procedimento indicato da Bömer [2], che è certamente il più pratico per estrarre rapidamente le sostanze non saponificabili del grasso. La colesterina greggia fu cristallizzata dapprima da alcool e in ultimo da alcool ed etere ripetutamente per averla pura.

La sostanza fornisce tutte le reazioni cromatiche della colesterina della bile: col cloroformio e acido solforico concentrato (alcuni centigr. di sostanza, 2 cmc. di cloroformio e 2 cmc. di acido solforico conc.), si ha colorazione rosso-sangue poi rosso-ciliegia del cloroformio, mentre l'acido solforico presenta una forte fluorescenza verde. Versando in una capsula una porzione

---

(1) *Identità della colesterina del latte con quella della bile*, **Rendiconti Accademia Lincei, vol. XII, serie 5ª, anno 1903.**

(2) *Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, **vol. I, 1898, pag. 38.**

della soluzione cloroformica sovrastante si ha dapprima una colorazione bleu indi verde da ultimo giallo-pallida.

Il punto di fusione fu riscontrato a 148°,5, come quello della colesterina biliare pura. Cristallizzata da alcool ed etere la sostanza contiene 1 mol. di acqua di cristallizzazione che si elimina facilmente per riscaldamento a 70-80° C.: lentamente si elimina anche a temperatura inferiore, a 25-30°, così che conservata a lungo finisce col disidratarsi.

Ecco i risultati ottenuti per la determinazione dell'acqua di cristallizzazione: gr. 2,1881 di sostanza hanno perduto gr. 0,1055, corrispondenti a 4,82 %; mentre la quantità teorica per C_{26} H_{43} OH . H_2 O è di 4,66 %.

Le determinazioni del carbonio e dell'idrogeno hanno dato dei risultati che vanno d'accordo con quanto richiede la formula generalmente ammessa C_{26} H_{43} OH. Così pure la determinazione del peso molecolare, fatta su sostanza anidra impiegando del benzolo come solvente, ha dato risultati che vanno abbastanza d'accordo con quella formula: con concentrazione di 0,334 %; 0,850; 1,331; 1,771 si sono avuti abbassamenti di 0,048; 0,120; 0,180; 0,340, ciò che conduce ad una media pel peso mol. di 370.

Pel potere rotatorio si sono ottenuti questi risultati: con una soluzione di gr. 4,9324 di sostanza idrata, in cloroformio; volume della soluzione 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 decimetri; temperatura 15° C, si è avuta una deviazione a sinistra di 13°40. Ciò che conduce a

$$(\alpha)_D^{15} = -34^\circ,3 \text{ per la sostanza idrata,}$$

numero che va abbastanza d'accordo col potere rotatorio specifico della colesterina biliare determinato in condizioni presso a poco identiche per concentrazione e temperatura; ciò che per questi, composti, come altra volta ho fatto notare, è assolutamente necessario se la comparazione deve avere valore, perchè temperatura e concentrazione influiscono in modo non trascurabile sul potere rotatorio specifico di queste sostanze.

I risultati ottenuti dalle precedenti osservazioni e determinazioni concordano coi dati già noti relativi alla colesterina della bile; ma non sarebbe prudente concludere senz'altro per l'identità per le sostanze in questione. Ho perciò preparato e studiato alcuni esteri e altri derivati.

Formiato. — L'estere fu preparato col solito metodo scaldando a b. m. la colesterina anidra con acido formico anidro in eccesso. Scacciato in seguito l'eccesso di acido formico il prodotto fu ripreso con alcool assoluto bollente, decolorando con

piccola quantità il nero animale. Il prodotto, che si separa in aghi schiacciati od in lamine allungate, fu purificato per cristallizzazione da alcool.

L'etere è anidro; fonde a 96° C. Fu determinato il potere rotatorio specifico sciogliendo gr. 3,6646 in cloroformio, portando il volume a 25 cmc., ed osservando in tubi di 2 decimetri di lunghezza, a 15°. Si ebbe una deviazione di — 15°18'. Ciò che dà

$$(\alpha)_D^{15} = -52°,5.$$

Le osservazioni fatte in condizioni presso a poco identiche, come risulta dalla Nota citata sulla colesterina del latte, hanno dato pel formiato della colesterina biliare

$$(\alpha)_D^{14} = -51°,48.$$

Acetato. — Fu preparato scaldando la colesterina anidra, con anidride acetica, mantenendo all'ebollizione, poi evaporando a b. m. per scacciare l'anidride acetica in eccesso. Il prodotto fu poscia ripreso con alcool assoluto, decolorato con nero animale e purificato per cristallizzazione.

Il composto è anidro; il punto di fusione fu trovato a 114°; anche per abito cristallino, come per potere rotatorio specifico coincide coll'acetato della colesterina della bile.

Benzoato. — Anche questo estere fu ottenuto col procedimento solito, scaldando colesterina anidra con anidride benzoica a 160°, per alcune ore. Il composto fu purificato per cristallizzazione da una miscela di alcool ed etere.

È anidro; fonde a 146°; ha lo stesso potere rotatorio specifico di benzoato avuto dalla colesterina della bile. Prestandosi bene la sostanza ad uno studio cristallografico, ed essendo bene identificato cristallograficamente il benzoato della colesterina biliare, ho pregato il prof. Artini di fare lo studio dell'etere ottenuto dalla colesterina dell'uovo. Ecco i dati cortesemente comunicatimi.

" Sistema dimetrico

$$a : c = 1 : 3,5931.$$

Forme osservate

$$\{001\}, \{111\}, \{112\}, \{113\}$$

Spig. mis.	Ang. oss. limiti	N	Ang. oss. media	Ang. calcolati
(111) . (001)	78°,35'-79°,7'	10	78°,52	*
(111) . (1$\bar{1}$1)	87 ,56 -87 ,58	1	87 ,57	87°,52
(111) . (11$\bar{1}$)	21 ,52 -22 ,50	5	22 ,16	22 ,16
(112) . (001)	69 ,33 -69 ,43	3	69 ,38	68 ,31
(113) . (001)	59 ,50 -60 ,36	8	60 ,8	59 ,27

La sostanza è dunque identica al benzoato della colesterina della bile, studiato da Fock (Zeit. für Krystall., XXI, 243) e a quello della colesterina del latte studiato dal Boeris (Rend. Accademia dei Lincei, 1903, 1° semestre, pag. 130). Questi autori infatti hanno assunto come fondamentale l'angolo

$$(111) . (001) = 78°,48'.$$

Anche le forme osservate sono le stesse. Come già ebbe ad osservare il Fock, le facce sono spesso triple o sostituite da vicinali; ciò spiega come le differenze tra misura e calcolo siano forti per alcune forme ad onta della nettezza delle immagini. Sfaldatura {001}. Birifrazione negativa; nessuna sensibile anomalia ottica. Non avendo nè Fock nè Boeris determinato gli indici di rifrazione di questa sostanza, ho creduto opportuno di farlo ed ottenni

$$\varepsilon = 1{,}540 \text{ (Na)}$$
$$\omega = 1{,}579 \quad "$$

Bibromoderivato. — Ho potuto accertare che la colesterina ricavata dall'uovo si somma, come quella della bile, con una molecola di bromo, non si addiziona con una quantità maggiore. Il che vuol dire che possiede una doppia legatura.

Il bibromoderivato fu preparato secondo le descrizioni seguite dal Windaus (Ber. Deut. Chem. Gesell., II, 1906) trattando una soluzione di 5 gr. di colesterina in 50 cmc. di etere con una soluzione di gr. 2,5 di bromo in 25 cmc. di acido acetico glaciale. Il prodotto si rapprende tosto in una massa cristallina; aspirato e lavato, poscia cristallizzato da alcool ed etere, esso si presenta in prismi aghiformi, fondenti a 111° C. Nell'abito cristallino, punto di fusione, nel potere rotatorio osservato

$$(\alpha)_D = -42°{,}85,$$

nella solubilità il composto coincide perfettamente con quello della colesterina della bile.

La determinazione del bromo ha dato questi risultati:

gr. 0,300 di sostanza hanno fornito gr. 0,208 di Ag Br, da cui:

$$\text{Br} \,\% = 29{,}50.$$

La coincidenza delle proprietà della colesterina ricavata dall'uovo con quella della colesterina della bile, come tutti gli altri risultati relativi ai derivati, dimostrano che si tratta dell'identica sostanza.

II.

Bombicesterina. Un nuovo termine del gruppo della colesterina nelle crisalidi del baco da seta (*Bombyx mori*).

Le crisalidi del baco da seta seccate a bassa temperatura sono state sottoposte ad estrazione con etere per ricavarne il grasso greggio. Questo si presenta come un olio fluorescente, che col riposo in parte si solidifica dando luogo a un deposito.

Il grasso greggio fu sottoposto ai noti trattamenti indicati dal Bömer, che furono seguiti per la colesterina del grasso del latte e per quella del grasso dell'uovo, per separare la parte saponificabile da quella non saponificabile [1]. La parte non saponificabile che rappresenta circa il 10 % del grasso greggio, estratta con etere e liberata dal solvente, è stata poscia lavorata coi soliti procedimenti per ricavarne la colesterina eventualmente contenuta. L'esistenza d'un composto del gruppo della colesterina, se non della colesterina stessa, si constata tosto; ma la separazione di questo prodotto allo stato pure riesce molto laboriosa, perchè la parte non saponificabile del grasso greggio si è dimostrata essere una miscela di varie sostanze (non meno di quattro), solubili negli stessi solventi, per quanto in misura differente. Due di queste altre sostanze che accompagnano quella del gruppo della colesterina sono idrocarburi della paraffina come sarà descritto a parte; l'altra non è ancora ben definita.

Per purificare la sostanza del gruppo della colesterina, dopo alcuni tentativi, abbiamo proceduto in questo modo: il prodotto greggio, rappresentante le varie sostanze non saponificabili insieme, si tratta con alcool a 70° bollente; in quest'alcool acquoso e caldo il composto colesterinico si scioglie ancora molto, mentre gli idrocarburi non si sciolgono che in tracce, e si separano come olio fuso in gocce, che si raccolgono al fondo abbastanza rapidamente. Si decanta con cautela la soluzione alcoolica dell'idrocarburo fuso, che poi si solidifica e si destina per la lavorazione

---

[1] Alcuni mesi or sono nel *Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel* (B. XIII, 1907) è comparso un lavoro di Lewkowitsch, secondo il quale nell'olio delle crisalidi è contenuta la colesterina identica a quella della bile ed una paraffina. Noi dobbiamo osservare due cose: la prima riguarda la priorità. Fin dal 1904 uno di noi comunicava in via preliminare alla Società Chimica di Milano (*Annuario* 1904, fasc. 3°), che nell'olio di crisalide si contiene una colesterina ed una paraffina. La seconda si è che la sostanza del gruppo della colesterina è differente, secondo quanto segue, dalla colesterina biliare.

a parte, come sarà descritto nella parte speciale destinata a questi componenti non saponificabili del grasso delle crisalidi. La soluzione alcoolica abbandona per raffreddamento il prodotto colesterinico; questo si aspira e si purifica per ricristallizzazione ancora da alcool acquoso, da ultimo con alcool acquoso ed etere. Lavorando in questo modo si riesce abbastanza presto a purificare il prodotto; altrimenti, procedendo con solo alcool e con alcool ed etere, non si riesce che stentatamente a liberarlo dagli idrocarburi che l'accompagnano.

Il prodotto cui si arriva, all'abito cristallino si rileva differente dalla colesterina comune, come ne differisce per la solubilità: all'incontro per punto di fusione e per potere rotatorio viene a coincidere quasi colla colesterina. Come questa, contiene 1 mol. d'acqua di cristallizzazione. Il composto, purificato con ripetute cristallizzazioni fonde a 148°. Pel potere rotatorio si sono fatte varie osservazioni, con risultato concordante.

Gr. 3,9763 di sostanza idrata, sciolti in cloroformio, portato il volume a 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 decimetri; angolo osservato a 15° $\alpha = -10°,48'$: da cui $(\alpha)_D^{15} = -34$.

Gr. 4,20 di sostanza idrata, in cloroformio: volume 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 decim.; temperatura 19°; angolo osservato $\alpha = -11°,43'$; da cui $(\alpha)_D = -34°,91$.

Per l'acqua di cristallizzazione ecco i risultati:

gr. 0,4323 di sostanza hanno perduto a 70-80° gr. 0,0184; da cui:

	Trovato	Calcolato per $C_{26}H_{43}OH . H_2O$
acqua di cristallizzazione	4,28 %	4,66 %

La combustione ha dato questi risultati:

gr. 0,3619 di sostanza idrata hanno fornito gr. 1,0566 di CO_2 e gr. 0,3879 di H_2O; da cui:

	Trovato	La formula $C_{26}H_{43}OH . H_2O$ richiede:
C %	79,61	80,00
H %	11,90	11,53

Come si è detto, l'abito cristallino della sostanza da noi ricavato è differente da quello della colesterina della bile; essa si presenta in lamine allungate ed acuminate. Ma ecco in proposito i dati che il prof. Artini ci comunica, in seguito all'esame cristallografico che ha avuto la bontà di fare sopra cristalli del nostro prodotto in confronto di cristalli della colesterina biliare:

" *Colesterina della bile.* — Laminette a contorno rombico, spettanti al sistema triclino, come già fu dimostrato da Mügge

(Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel, I, 1898, pag. 42). L'angolo piano del contorno è di 101°. La direzione di estinzione positiva sta nell'angolo acuto ed è inclinata di 45° sull'asse verticale. Un asse ottico esce molto obliquamente dalla lamina.

“ *Composto colesterinico delle crisalidi.* — Laminette allungate, con estinzione (positiva) parallela all'allungamento. Il piano degli assi ottici è normale all'allungamento. Un asse ottico esce obliquamente dalle laminette.

Questi caratteri sono quelli di una sostanza monoclina allungata secondo *y*, o, meno probabilmente, di una sostanza trimetrica allungata secondo un asse cristallografico, e appiattita secondo una faccia di prisma rombico.

Comunque, la distinzione con la precedente è facile e sicura; cristallograficamente le due sotanze sono, cioè, certamente diverse. „

Partendo da esteri puri di cui in appresso, e ricuperando la sostanza prima, essa si presenta sempre coi suoi caratteri specifici.

Ma naturalmente, dato quanto precede, diviene più che mai interessante lo studio di eteri e di altri derivati. Ecco i risultati delle nostre ricerche in proposito.

Formiato. — Lo abbiamo preparato col solito procedimento, scaldando la sostanza con acido formico anidro. L'etere fu cristallizzato dapprima con acool, poi con miscele di alcool ed etere. Ha un abito cristallino somigliante a quello del corrispondente etere della colesterina della bile: laminette allungate; ma fonde a 101°, mentre quello della colesterina fonde a 96°. Il composto è anidro; l'analisi elementare ha dato:

gr. 0,265 di sostanza hanno fornito gr. 0,7839 di CO_2 e gr. 0,2733 H_2O; da cui:

	Trovato %	Calcolato per $C_{26}H_{43}OOCH$
C	80,74	81,00
H	11,45	11,00

Il potere rotatorio di questo formiato si avvicina a quello del formiato della colesterina; è però un po' inferiore: gr. 2,0911 di sostanza, sciolti in cloroformio: volume della soluzione 25 cmc.; tubo lungo 2 dcm.; temperatura 17°,5; angolo osservato $\alpha = -$ $- 7°,53'$, da cui $(\alpha)_D^{17,5} = - 47°$. In condizioni vicine, se non identiche, per concentrazione e temperatura, il formiato della colesterina biliare ha un potere rotatorio di — 52°.

Acetato. — Fu preparato col solito procedimento. L'abito cristallino è differente da quello dell'acetato della colesterina.

Quando non è puro, come dopo la prima cristallizzazione, fonde relativamente basso: a 112-114° così da far credere che coincida con quella della colesterina; ma basta una cristallizzazione per portare il punto di fusione sopra 120°. Dopo molte cristallizzazioni siamo giunti a 129°, mentre per quello della colesterina si arriva a 114, e non più.

Si presenta in laminette talvolta riunite a fiocchi; è molto solubile nell'alcool a caldo, poco a freddo; solubile nell'acetone e nell'etere acetico.

L'analisi elementare ha dato:

gr. 0,1995 di sostanza hanno fornito gr, 0,5936 di CO_2 e gr. 0,1982 di H_2O; da cui:

	Trovato %	Calcolato per $C_{26}H_{43}OOC_2H_3$
C	81,14	81,15
H	11,02	11,11

Pel potere rotatorio: gr. 3,7512 di sostanza sciolti in cloroformio; volume della soluzione 25 cmc.: lunghezza del tubo 2 dmc.; temperatura 17°,5; angolo osservato $\alpha = - 12°50'$. Da cui $(\alpha)_D = - 42°,7$.

Benzoato. — Preparato col solito metodo: cristallizza in laminette sottili, fondenti a 146°. L'analisi elementare ha dato: gr. 0,1776 di sostanza hanno fornito gr. 0,5450 di CO_2 e gr. 0,1649 di H_2O; da cui:

	Trovato %	Calcolato per $C_{26}H_{43}OOC_6H_5$
C	83,67	83,19
H	10,31	10,08

L'esame del potere rotatorio ha dato: gr. 1,0382 di sostanza, sciolti in cloroformio; volume 25 cmc.; lunghezza del tubo 2 dmc.; temperatura 20°; angolo osservato $- 1°,58'$. Da cui $(\alpha)_D = - 14,63$.

Come si vede, per punto di fusione e anche per potere rotatorio non si può distinguere da quello della colesterina biliare; ma se ne stacca completamente per la forma cristallina che è così tipica pel benzoato della colesterina. Ecco quanto ci comunica il prof. Artini:

" Laminette allungate a terminazione mal definita. Si osserva sfaldatura facile e perfetta secondo un piano che è parallelo all'allungamento, e fa circa 75° con la faccia di massimo sviluppo. Estinzione positiva, parallela all'allungamento, sia sulla faccia di maggiore sviluppo, sia sul piano di sfaldatura. La sostanza è distintamente biassica; il piano degli assi ottici è pa-

rallelo all'allungamento, e la bisettrice acuta, negativa, esce dal piano di sfaldatura.

Questi caratteri corrispondono a quelli di una sostanza monoclina, allungata secondo y, in cui i piani degli assi ottici sono normali al piano di simmetria, e l'asse di minima elasticità coincide con l'asse di simmetria.

La sostanza non ha dunque alcun rapporto di somiglianza cristallografica col benzoato della colesterina ordinaria, che fu descritto da Zepharovich, Fock, ecc., e che è, come si sa, dimetrico.

Anche questo benzoato però presenta, come quello della colesterina, il noto fenomeno dei cristalli liquidi. „

Salicilato. — Il salicilato ottenuto scaldando la sostanza (1 p.) con acido salicilico (2 p.) per quattro ore a 160°-170° (secondo il procedimento indicato dal Golodetz (Chem. Zeit., XXXI, 1907) è poco solubile nell'alcool a freddo, e si separa in cristalli abbastanza sviluppati, da una miscela di alcool ed etere, o meglio da una miscela di etere etilico ed etere acetico.

La sostanza fonde a 173-174°; mentre il corrispondente estere della colesterina biliare fonde a 179-180°.

Bibromoderivato. — La sostanza fu trattata con bromo secondo il metodo indicato da Windaus (Ber. Deut. Chem. Gesell., 1906, II), cioè in soluzione eterea satura a freddo con la quantità voluta di bromo (1 mol.) sciolta in acido acetico glaciale. Una quantità maggiore di bromo non viene addizionata. Si separa in tal modo dopo alcun tempo un massa cristallina che viene aspirata, lavata con acido acetico al 50 $^0/_0$ e poi con acqua. Il prodotto si presenta in piccoli aghi, e fonde a 111°.

Bibromoacetato. — Seguendo il metodo di G. Windaus e H. Hauth (Ber. Chem. Gesell., 1906, pag. 4378), con 7 gr. di acetato, non perfettamente puro, sciolto in etere, e la quantità calcolata di bromo in acido acetico (9 gr. in 100 cc. di. ac. acetico) abbiamo ottenuto una piccola porzione poco solubile che si separa tosto; ma la quantità maggiore di prodotto rimane in soluzione e da questo si separa per aggiunta di acqua. Le due porzioni vengono purificate separatamente.

Le due porzioni vennero sottoposte a riduzione con polvere di zinco ed acido acetico glaciale, secondo il metodo seguito da Windaus e Hauth (Ber. Deut. Chem. Gesell., 1906, pag. 4370), 1 p. di bibromacetato; p. 2,5 di zinco; 50 cc. di acido acetico glaciale; si fa bollire a ricadere per 2 ore.

Il liquido bollente, filtrato, si tratta con acqua fino a che rimane torbido appena all'ebollizione. Si lascia raffreddare; il

prodotto che si separa si aspira, poi si ricristallizza da alcool con poco etere.

Dalla piccola porzione meno solubile del bibromoacetato abbiamo così riottenuto un acetato fondente a 114°. Dalla parte maggiore, più solubile, un acetato fondente a 129°.

Ripetendo queste trasformazioni, col partire da un acetato puro fondente a 129°, dopo bromurazione e riduzione abbiamo riottenuto unicamente un acetato fondente a 129°.

***

Tutti i risultati sopra esposti ci autorizzano a ritenere che la sostanza del gruppo della colesterina contenuta nelle crisalidi del baco da seta, si avvicina ma non si identifica colla colesterina. Abbiamo qualche inizio che sia ad essa unita una piccola quantità di vera colesterina, specialmente dal comportamento alla bromurazione, quando non si parta da prodotti purissimi, e su ciò ci riserbiamo di ritornare per chiarire questo punto: ma ciò che forma la maggior parte del prodotto colesterinico è differente dalla colesterina biliare. Secondo ogni probabilità è un isomero, e per essa proponiamo il nome di bombicesterina.

III.

Presenza di due idrocarburi della paraffina nella parte non saponificabile del grasso delle crisalidi.

Come si è accennato nella Nota intorno alla bombicesterina, un composto del gruppo della colesterina nel grasso delle crisalidi, la parte non saponificabile del grasso in questione, da cui abbiano ricavato la bombicesterina, è una miscela di almeno quattro sostanze: una è la bombicesterina; un'altra è un prodotto che non abbiamo potuto definire, solubile facilmente nell'alcool freddo, oltrechè nell'etere, e che in ultimo si separa, dietro evaporazione del solvente, come una vernice; altre due sono due idrocarburi delle paraffine. Queste ultime due abbiamo potuto isolarle e fare su di esse qualche osservazione. Di ciò che si è fatto riferiamo brevemente.

Trattando con alcool, meglio se acquoso, la parte non saponificabile del grasso delle crisalidi, e mantenendo a b. m., si ha separazione di goccie oleose che poi si raccolgono al fondo. Decantando la soluzione alcoolica sovrastante dalla parte insolubile fusa sottostante e lavando con alcool acquoso a caldo

sempre e decantando cautamente la sostanza fusa rimasta al fondo del recipiente, si solidifica per raffreddamento, dando un prodotto dell'aspetto della cera greggia. Questo prodotto rappresenta, in base alle osservazioni fatte, quasi la metà della parte non saponificabile del grasso.

I trattamenti fatti per purificare il prodotto ci hanno portato in possesso di due parti, di cui una più facilmente fusibile dell'altra.

La parte meno fusibile, ricristallizzata da alcool dove è pochissimo fusibile anche a caldo, poscia da alcool ed etere e in ultimo da etere anidro, si depone in fogliette il cui punto di fusione è stato trovato costante a 62°,5.

Il punto di ebollizione è stato riscontrato a 270, alla pressione di 15 mm.

L'analisi elementare ha dato i risultati seguenti:

Trovato					
I			II		
sost.	0,254		sost.	0,414	
CO_2	0,7905	C % 84,84	CO_2	1,2918	C % 85,09
H_2O	0,339	H „ 14,82	H_2O	0,5518	H „ 14,80

Questi numeri vanno abbastanza d'accordo con una paraffina della formula $C_{28}H_{58}$, per la quale si calcola C % 85,28 H % 14,72. Con quella formula si accorda anche il risultato della determinazione del peso molecolare, che ha dato in media 393, mentre il teorico è 394.

La sostanza è inattiva sulla luce polarizzata; ma si unisce con bromo.

Una paraffina della formula $C_{28}H_{58}$ è descritta da Krafft (Chem. Zeit., S. 153) per la quale si dà come punto di fusione 61,5, e punto di ebollizione 279° a 15 mm. di pressione.

La parte fusibile a più bassa temperatura del prodotto insolubile nell'alcool caldo, e che si trova in quantità minore della precedente, si trova nel liquido da cui si è separato il prodotto ora ora descritto per cristallizzazione, si presenta come una massa non consistente, fusibile a 41°-42°. È esso pure in idrocarburo saturo; non sommandosi con bromo.

SULLA COMPOSIZIONE DELLE BENZINE PER GLI AUTOMOBILI.

Comunicazione del prof. **G. Gianoli**
fatta nella seduta dell'8 febbraio 1908.

Fino a che le applicazioni delle parti più volatili del petrolio greggio erano limitate alla digrassatura delle ossa ed alla smacchiatura degli abiti, la richiesta bilanciava appena la quantità prodotta e le esigenze dei consumatori erano facilmente soddisfatte. Ma, dopo che l'automobilismo ha assunto l'attuale sviluppo prodigioso, le condizioni del mercato della benzina si sono fatte sempre più difficili e non deve recare meraviglia se anche sulla qualità del prodotto oggi siano maggiori le lamentele.

Siccome nel programma del Comitato italiano per l'unificazione dei metodi d'analisi dei prodotti del petrolio è pure compreso quello di fissare i caratteri che deve avere la benzina destinata alla alimentazione dei motori per gli automobili, sia nei riguardi della perfetta combustione, come delle esigenze speciali che offrono i meccanismi di questi e delle condizioni di temperatura a cui sono esposti, mi lusingo non debba essere senza interesse il riferire le indagini che la Direzione del Touring Club Italiano ha creduto di iniziare nell'interesse dei propri soci per dare un assetto razionale alla provvista ed al controllo della benzina.

Composizione delle benzine che si trovano nel commercio dell'Alta Italia.

Provenienza della benzina	Densità a 15° C.	Volume percentuale del distillato alla temperatura di:							
		50°-60°	60°-70°	70°-80°	80°-90°	90°-100°	100°-110°	110°-120°	>120°
S. I. A. . . .	0,7128	—	17,30	19,30	20,70	18,—	12,—	6,30	6,40
E. B.	0,7277	—	11,30	20,30	26,40	24,60	10,—	4,—	3,40
Veloxine . .	0,6959	11	20,30	24,30	21,70	10,—	5,40	1,—	6,30
S. P. I. . . .	0,7132	—	20,—	25,33	25,33	15,40	6,50	2,66	4,85
Carborine . .	0,7255	2,20	14,—	31,—	25,50	14,20	6,60	6,50	—
Motorine . .	0,7240	4,30	6,60	11,30	12,30	15,30	15,60	15,—	8,60

La Commissione che si è assunto lo studio di questo problema si è preoccupata dei prodotti gasosi che sfuggono imperfettamente combusti e che recano noia per il loro cattivo odore; prodotti che non sempre si possono attribuire a deficienza del comburente od a imperfezioni meccaniche, essendo talvolta dovuti a eccesso di olio lubrificante. Ha rivolto altresì l'attenzione alle difficoltà di funzionamento dei motori, che la variabile qualità della benzina arreca in ispecie nell'avviamento delle carrozze durante la stagione invernale.

L'indagine che dapprima si è imposta fu quella di esaminare la composizione delle benzine che si trovano nel commercio nostro.

Procedendo alla distillazione frazionata e tenendo separate le porzioni che passano di 10° in 10° C., il dott. Colombo ottenne i risultati esposti nella tabella qui sotto.

Come si vede, le differenze non si limitano al rapporto variabile fra gli idrocarburi leggieri e pesanti, che bollono cioè a temperatura inferiore e superiore a 100° C., ma anche nelle proporzioni rispettive delle singole frazioni le saltuarietà sono rimarchevoli.

Mentre in alcuni campioni vi sono componenti che distillano a 50°-60°, in altri questi mancano affatto e la completa volatilizzazione avviene pressochè in tutti oltre 120° C.

Ciò che maggiormente importa di constatare è che le porzioni, che distillano a temperatura superiore a 90° C., vanno da un minimo di 12,7 % in volume nella *veloxine*, ad un massimo di 54,5 % nella *motorine*.

Appare, inoltre, che la densità delle miscele non rivela quali sono i rapporti rispettivi dei componenti, e perciò le garanzie offerte dai negozianti fondate esclusivamente su questo carattere non hanno grande valore, potendosi avere eguale peso specifico con miscele differenti.

La necessità di precisare meglio la composizione si è fatta sentire maggiormente dopo che il prezzo della benzina è salito del 40 % e che vi è tutto l'interesse a far passare gli idrocarburi pesanti fra quelli leggieri.

Nel commercio tedesco si esige che la benzina leggiera sottoposta alla distillazione frazionata fornisca almeno 95 % dei suoi componenti al disotto di 90° C. e non oltre 5 % al disopra di 100° C., mentre da noi molti si accontentano della indicazione della densità ed anche su ciò non sembra venga esercitato il voluto controllo perchè uno solo dei campioni esaminati risponde al requisito di rimanere fra 0,680 a 0,700.

La quantità massima di idrocarburi poco volatili che si può tollerare, come si comprende, è legata alle esigenze del motore e nel caso presente queste non si conciliano col minor costo del combustibile.

Se i motori fossero alimentati esclusivamente coll'aria carburata, quale si impiega per l'illuminazione, le parti non volatili alla temperatura ordinaria dovrebbero essere senz'altro escluse, ma, coi carburatori adottati pressochè generalmente dai costruttori di automobili, il combustibile viene introdotto nel cilindro del motore in parte anche sotto forma di tenue pulviscolo e perciò si ha ad un tempo la esplosione della miscela d'aria e di vapori di benzina e la gasificazione e combustione diretta della parte polverizzata o liquida. Quest'ultima si fa più o meno completa a seconda del grado di compressione che lo stantuffo esercita e perciò della temperatura che viene raggiunta, sapendosi che gli idrocarburi pesanti per essere in grado di abbruciare istantaneamente devono subire la scomposizione pirogenica e gasificarsi, ciò che si rende tanto più difficile quanto più cresce il loro peso melecolare, essendo maggiore il calore che viene impegnato per la scomposizione. Ed è perciò che, se la miscela di aria e di idrocarburi polverizzati non trova le condizioni termiche adatte, sia perchè manca la compressione, sia perchè è eccessiva la sottrazione esterna di calore, la combustione riesce imperfetta ed il motore può trovarsi nell'impossibilità di vincere la inerzia della vettura.

Quanto sia delicato il modo di comportarsi degli oli minerali lo hanno provato le esperienze di Paolo Rieppel (¹), dalle quali appare che è condizione indispensabile per il perfetto sfruttamento dei combustibili liquidi che nella loro composizione sussista un determinato rapporto fra il contenuto di carbonio e di idrogeno e che la attitudine ad abbruciare completamente nei motori cresce col diminuire del tenore di idrogeno. Risulta, inoltre, che non è indifferente anche la costituzione chimica, essendosi mostrati meno adatti quelli a catena chiusa rispetto agli altri a catena aperta. È bensì vero che le difficoltà che presentano gli idrocarburi pesanti a gasificarsi nel cilindro delle motrici e ad abbruciare istantaneamente sono state felicemente superate nei motori Diesel coll'aumentare il grado di compressione dell'aria, approfittando cioè dell'antica esperienza dell'acciarino pneumatico.

Ma negli automobili non riesce facile raggiungere questa condizione senza andar incontro ad altri inconvenienti e senza

(¹) *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, 1907, pag. 613.

rendere ancor più delicato il meccanismo. Basterà considerare che non trattasi di motori a regime costante, ma assai variabile per le frequenti fermate e avviamenti e per la differente velocità che devono assumere e che non si può disporre di molta acqua per il raffreddamento del cilindro, che sono a temersi le accensioni premature, ecc., sicchè, volendo assicurare l'avviamento senza ricorrere al riscaldamento esterno, quando nella stagione fredda tutto concorre ad abbassare la temperatura del carburatore e del cilindro, occorre che la porzione degli idrocarburi facilmente volatili e di più facile combustione si mantenga elevata. Un forte squilibrio nel rapporto di questi componenti arreca non lievi difficoltà anche per il fatto che le condizioni per evitare la accensione intempestiva della miscela tonante, che si lamenta cogli idrocarburi assai volatili, corrispondono a quelle che conducono alla incompleta combustione delle parti più fisse. Infatti, cogli idrocarburi leggieri basta una debole compressione, mentre con quelli pesanti si devono raggiungere 30 a 40 atm.

Fino a quale limite i componenti poco volatili non riescono di ostacolo lo si potrà stabilire soltanto in base all'esperienza diretta ed è perciò a desiderarsi che apposite prove vengano istituite sui vari tipi di motori posti in condizioni differenti di temperatura e alimentati con idrocarburi di composizione conosciuta, per determinare quali sono le frazioni che sfuggono incombuste o non completamente abbruciate ed i fattori che ostacolano l'avviamento, s'intende quando la proporzione del comburente o del combustibile sono convenientemente regolate.

Per avere un'idea del modo di comportarsi dei diversi idrocarburi di cui sono composte le benzine del commercio ho determinato la temperatura alla quale devono essere riscaldate le parti più o meno volatili, ottenute colla distillazione frazionata, affinchè l'aria che le attraversa diventi infiammabile. Ecco i risultati:

Frazioni che bollono a . . .	60°-70°	70°-80°	80°-90°	90°-100°	100°-110°	110°-120°
Temperatura a cui devono essere riscaldate.	0°	0°	5°	15°	25°	45°

Questi risultati mostrano come le porzioni che distillano al disopra di 80° C. non forniscono aria incendiabile alla temperatura del ghiaccio fondente e perciò sarebbero inadatte

quando non intervenga una sorgente calorifera esterna. Non potendosi pretendere dai costruttori di automobili che nei cilindri dei motori ordinari la combustione degli idrocarburi avvenga in modo perfetto tanto colle benzine leggiere, come con quelle pesanti, appare giustificato che in quelle da consumarsi nella stagione invernale il rapporto fra i componenti più o meno volatili debba mantenersi entro limiti assai ristretti.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 14 marzo 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° G. Körner e A. Contardi: Alcuni derivati nitro-alogeni della benzina, dell'anilina e dell'acetanilide — 3° G. Cornalba: Questioni chimiche del latte.

Presidenza del prof. Gianoli. È proclamato socio il dott. Pio Martini e viene presentata la domanda a socio del dott. Gaspare De Ponti di Milano. Viene letta la lettera inviata al Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio sul nuovo regolamento per la sorveglianza delle caldaie e dei recipienti a vapore conformemente al voto espresso nell'ultima seduta.

Il prof. Körner ed il dott. Contardi comunicano i risultati delle ricerche eseguite sopra alcuni nitroalogeni derivati della benzina, dell'anilina e dell'acetanilide, ed il dott. Cornalba espone i risultati di una numerosa serie di ricerche che illustrano importanti questioni chimiche sul latte. Il lavoro del prof. Körner e del dott. Contardi e le osservazioni del Cornalba sono riportate integralmente nelle comunicazioni originali.

In seguito alla lettura del dott. Cornalba ed a quanto venne riferito sulla imperfezione degli attuali criterî per accertare la purezza del latte, il prof. Molinari domanda quali sono i risultati delle ricerche che l'Ufficio comunale d'igiene ha istituite per accertare la attendibilità dopo l'invito che la Società Chimica di Milano ebbe già a presentare in occasione di una precedente comunicazione su questo problema. Il direttore del Laboratorio Chimico Municipale, prof. Corbetta, assicura che durante un anno fu esaminata la composizione di svariati campioni di latte prelevati colle volute garanzie nei dintorni di Milano e che le norme adottate per il controllo, nei riguardi dell'anacquamento, non hanno bisogno di correzione.

Terminate le comunicazioni messe all'ordine del giorno, il Presidente richiama l'attenzione dei soci intervenuti sulla memoria testè pubblicata dal prof. Oddo sull'impiego dei minerali di solfo per la fabbricazione dell'acido solforico; ma data l'ora tarda, e data l'importanza dell'argomento che interessa direttamente l'industria chimica, si rimanda la discussione ad una seduta straordinaria che si terrà sabato 21 corrente.

Seduta del 21 marzo 1908.

Ordine del giorno: Discussione sull'impiego diretto del minerale di solfo per la preparazione dell'acido solforico.

Il Presidente riassume innanzitutto la memoria che il prof. Oddo ha presentata al Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio, poi dà lettura dell'inchiesta fatta presso alcuni industriali della regione circa la possibilità economica di abbandonare le piriti. La relazione completa è riportata nelle comunicazioni originali.

Il prof. Oddo, chiariti alcuni dubbî sollevati, si riservò di presentare altri appunti. Dopo alcune osservazioni del dott. Remondini e del dott. Cantù, i convenuti si trovarono d'accordo sui seguenti punti:

1° che convenga accertare mediante accurate analisi la ricchezza dei principali centri minerari di Sicilia e la possibilità di garantire un contenuto in solfo che non sia inferiore al 50 per cento, per essere in grado di sostenere la concorrenza delle piriti sui lontani mercati;

2° che il Governo conceda la riduzione delle tariffe di trasporto del minerale di solfo, parificando questo alle piriti e che favorisca l'impianto dei moderni sistemi di imbarco nei porti di Sicilia;

3° che il Sindacato del solfo conceda in via di prova ed a condizioni di favore il minerale di solfo, perchè i fabbricanti d'acido solforico possano valutarne ed apprezzarne i vantaggi.

Seduta del 28 marzo 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Arturo Miolati del Museo Industriale di Torino sul tema: Produzione elettrica dell'acido nitrico.

Premesse alcune considerazioni sull'importanza dell'azoto nella economia della natura e come elemento indispensabile alla fertilità del suolo, il conferenziere dimostra che l'agricoltura avvenire non può trovare nel solfato ammonico e nel nitrato sodico le sorgenti sufficienti di azoto per bastare all'alimentazione delle crescenti popolazioni. La sorgente unica e inesauribile dell'azoto pei vegetali è l'atmosfera. La fissazione dell'azoto dell'aria sotto forma di composti utilizzabili dall'agricoltura venne realizzata industrialmente da Frank e Caro colla calciocianamide e da Birkeland e Eyde col nitrato di calcio.

Ricordato rapidamente il processo di preparazione della calciocianamide, e passati in rivista i primi tentativi fatti per la trasforma-

zione diretta dell'azoto atmosferico in acido nitrico, il conferenziere si sofferma in modo speciale sul processo Birkeland e Eyde. Il processo consiste nella trasformazione dell'azoto atmosferico in ossido di azoto in un forno elettrico a fiamma che è l'elemento fondamentale e caratteristico della fabbricazione, nella conversione in perossidi nelle torri di ossidazione e nella trasformazione in nitrato che si effettua in parte in una torre di assorbimento e in massima parte in vasche di granito. Il conferenziere ha passato in rivista le diverse fasi del processo, mostrando con opportune proiezioni l'impianto di Notodden.

Seduta dell'11 aprile 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Antonio Sansone sul tema: Sugli espedienti e sulle reazioni più importanti applicate recentemente nella stampa e nella tintura del cotone.

Il conferenziere ha passato in rivista le principali materie coloranti artificiali messe in commercio in questi ultimi anni, la loro composizione ed i processi relativi alle loro applicazioni alla stampa e alla tintura dei tessuti. Il prof. Sansone ha anche richiamato l'attenzione sui progressi fatti da noi nella stampa e nella tintura del cotone.

Seduta del 25 aprile 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° V. Borelli: Dosamento del torio nelle sabbie monazitiche; 3° G. Cornalba: Una costante chimica del latte come nuovo, più sicuro e preciso criterio per il giudizio della genuinità del latte: 4° E. Molinari e P. Fenaroli: Una nuova reazione dei petroli.

Presidenza del prof. Gianoli. È proclamato socio il dott. Gaspare De Ponti di Milano e viene presentata la domanda a socio del dottor Gino Pollacci di Pavia.

Il Presidente ricorda la proposta già fatta nella seduta del 5 aprile 1902, perchè fra gli Istituti Superiori e le Biblioteche pubbliche si stabiliscano opportuni accordi per l'acquisto di libri e giornali, nell'intento di rendere possibilmente completa la letteratura tecnica e scientifica a vantaggio degli studiosi. In armonia al voto espresso dal Sodalizio, la Presidenza si è resa interprete di questo desiderio presso i Direttori del Politecnico, della Scuola Superiore di Agricoltura, della Società d'Incoraggiamento d'arti e mestieri e della Biblioteca Nazionale Braidense, invitandoli a voler affidare ad un loro delegato l'incarico di stabilire le basi di un'intesa per una prossima conferenza.

Riferì inoltre, che il Ministro di Agricoltura, Industria e Commercio, in seguito alle rimostranze fatte sul nuovo Regolamento per le caldaie a vapore, con una circolare in data 14 corr., ha concesso

che la visita degli apparecchi a vapore che fino ad ora non erano sottoposti a vigilanza, possa essere fatta entro il corrente anno e consente che le Autorità politiche usino, nell'esigere l'applicazione del nuovo Regolamento, un'equa tolleranza nei casi in cui ciò sia richiesto da evidenti necessità dell'esercizio delle industrie

In seguito il prof. Molinari espone le ricerche fatte col dott. Fenaroli sopra una nuova reazione dei petroli, il Presidente riassume una estesa memoria del dott. Borelli sul dosamento del torio nelle sabbie monazitiche, e il dott. Cornalba rende pubblico il suo metodo per giudicare dell'annacquamento del latte, di cui si tenne parola in una precedente seduta.

Comunicazioni originali

ALCUNI DERIVATI NITRO-ALOGENATI DELLA BENZINA, DELL'ANILINA E DELL'ACETANILIDE.

Nota del prof. **G. Körner** e del dott. **A. Contardi**
presentata nella seduta del 14 marzo 1908.

In una nota presentata alla R. Accademia dei Lincei (1) era stato detto esser nostra intenzione di pubblicare i risultati dei nostri lavori intorno alla revisione dell'intero materiale di fatti riguardanti la formazione e le proprietà delle sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio, man mano che si sarebbero completate le serie od i gruppi di tali composti; ora noi siamo invece costretti ad anticipare queste nostre pubblicazioni ed a descrivere, almeno sommariamente, le proprietà ed i metodi di preparazione di quelle sostanze che fino ad ora furono ottenute di nuovo, anche se la serie od i gruppi ai quali le sostanze appartengono non sono ancora completi; poichè altri già si son messi sullo stesso campo di ricerche.

Noi abbiamo già preparato qualche centinaio di sostanze nuove e parecchie di esse furono anche cristallograficamente studiate e descritte dal prof. Artini e dal dott. Repossi; in questa nota noi accenneremo brevemente ad alcune scegliendole tra quelle che maggiormente hanno analogie tra loro o che si ottengono con metodi simili di preparazione, riservandoci di continuare in prossime sedute la descrizione degli altri gruppi già preparati.

---

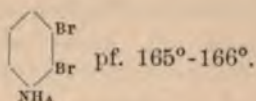
(1) Körner e Contardi, Rendiconti R. Accademia dei Lincei. Vol. XV, serie 5ª primo semestre, fasc. 10, pag. 525-26.

Nitrazione delle acetanilidi bialogenate in soluzione solforica.

Durante il lavoro di preparazione dei numerosi nitroderivati delle acetanilidi alogeno sostituite, si era osservato che qualora si nitrino tali sostanze in soluzione solforica, anzichè direttamente in acido nitrico od in soluzione acetica, si ottengono quasi sempre, accanto ai prodotti di nitrazione ordinari, dei nitroderivati che cogli altri metodi di nitrazione non sono accessibili.

Noi abbiamo sottoposto a nitrazione in soluzione solforica le sei bibromo acetanilidi teoricamente possibili, qualche bicloro acetanilide, ed anche qualcuna delle bromocloro. Il metodo generale seguito consiste nel sciogliere l'acetanilide bialogenata nel decuplo del suo peso di acido solforico concentrato d. 1,8, e nell'aggiungere alla soluzione solforica, raffreddata a 0°, la quantità calcolata di acido nitrico fumante d. 1,54, sciolto esso pure nel decuplo peso di acido solforico della sopradetta densità. Il prodotto della reazione veniva versato in molto ghiaccio finamente diviso, il precipitato, generalmente bianco, o leggermente giallognolo a seconda dei casi, si raccoglieva su filtro, si lavava, si essiccava, e veniva da ultimo cristallizzato frazionatamente da un solvente adatto.

I. — Nitrazione in soluzione solforica della bibromoacetanilide 1, 2, 3 (NH_A in 1)

Br
Br
NH_A
pf. 165°-166°.

La nitrazione di questa bibromoacetanilide, da noi per la prima volta preparata e descritta qualche anno fa [1], conduce a due nuovi nitro derivati. Il meno solubile nell'alcool e quello che si separa per primo nella cristallizzazione del prodotto di reazione greggio, dopo ripetute purificazioni, si presenta in aghi sottilissimi, bianchi, pieghevoli fondentisi a 242°, essi sono assai poco solubili nell'alcool, nell'etere, nell'acetato etilico e da tutti questi solventi si separano cristalli non misurabili.

---

[1] Körner e Contardi, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XV, serie 5ª, fasc. 9 e 10, pag. 584.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

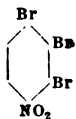
Sostanza impiegata seccata nel vuoto gr. 0,242
Azoto cc. 17,8 a t. = 18° . . . . h° = 740
N % trovato . . . . = 8,47
N % calcolato per $C_6 H_2 Br_2 NO_2 (NH . CO . CH_3)$ = 8,33

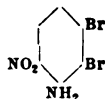
L'altro prodotto di nitrazione è assai più solubile nell'alcool e cristallizza da questo solvente in aghi piatti, giallo verdognoli, fondentisi costantemente a 147°.

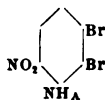
La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,1884.
Azoto cc. 13 a t. = 26° . . . . h° = 755
N % trovato . . . . = 8,4
N % calcolato per $C_6 H_2 B_2 NO_2 (NH . CO . CH_3)$ = 8,33

La formula di struttura di queste bibromonitroacetanilidi venne determinata trasformandole nelle rispettive aniline mediante riscaldamento con acido solforico concentrato a 110°. Il primo prodotto diede una bibromoanilina fondentesi a 149°, identica per le proprietà fisiche e chimiche a quella da noi già descritta ([1]) ed ottenuta per azione dell'ammoniaca alcoolica so. pra la:

Br
Br
Br
NO_2

per la quale abbiamo allora dimostrata la formula di struttura;

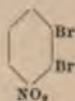
Br
NO_2 Br
NH_2

perciò all'acetanilide fondente a 242° spetta la formula:

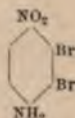
Br
NO_2 Br
NHA

La seconda acetanilide fondente a 147°, disacetilata, dà un prodotto che dall'alcool cristallizza in aghi giallo oro, discreta-

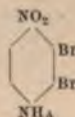
([1]) Körner e Contardi, R. Accademia dei Lincei. Vol. XV, pag. 584.

mente solubili in alcool, etere acetico, etere, essi si fondono a 152°.

Sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, riscaldando l'anilina sciolta in alcool assoluto con etere nitroso, si ottiene la bibromonitrobenzina fondente a 85°,4, alla quale è stato dimostrato appartenere la formula ([1]):

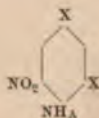
Br
Br
NO_2

Perciò all'anilina fondente a 152° spetterà la formula di struttura:

NO_2
Br
Br
NH_2

ed alla corrispondente acetanilide fondente a 147° la formula:

NO_2
Br
Br
NHA

I rapporti secondo i quali i due prodotti si formano nella nitrazione sono del 70 % del primo e del 30 % del secondo.

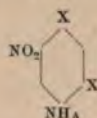
II. — **Acetanilidi 1, 2, 4** [(NHA) in 1, 2 e 4 l'alogeno].

Le acetanilidi di questa serie erano già state sottoposte da altri alla nitrazione, tutti però erano riusciti ad avere un sol tipo di nitro derivato, quello contenente il gruppo nitrico in posizione orto rispetto al gruppo acetilico, rispondenti cioè allo schema:

X
NO_2 X
NHA

Se esse si nitrano invece col metodo sopra descritto, accanto a queste nitroacetanilidi si ottengono costantemente anche quelle

([1]) Körner e Contardi, R. Accademia dei Lincei. Vol. XV, pag. 527.

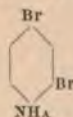
che contengono il gruppo nitrico nel posto *meta* non compreso tra i due alogeni, si ottengono cioè quelle nitro acetanilidi che rispondono allo schema generale:

X
NO_2 X
NH_A

Occorrendoci per le nostre ricerche quantità considerevoli di queste acetanilidi bialogenate, anche perchè esse costituiscono il materiale di partenza per la preparazione di molti altri derivati che descriveremo in seguito, oltrechè dei metodi vecchi di preparazione ci siamo serviti di processi nuovi più comodi.

L'acetanilide commerciale era per noi il materiale primo, essa veniva sciolta in circa tre volte il suo peso di acido acetico insieme ad acetato sodico (una molecola per ogni molecola di alogeno impiegato) indi nella soluzione acetica veniva introdotto il bromo calcolato, in soluzione acetica, od il cloro gasoso e secco fino a che il recipiente in cui avveniva la reazione era aumentato di peso della quantità voluta. Si intende che durante l'operazione il liquido si deve fortemente agitare. Il prodotto della reazione veniva versato in molta acqua e cristallizzato dall'alcool.

Operando in queste condizioni l'alogeno entra prima solamente in posizione *para*, se il posto è libero od in un posto *orto* se il *para* è già dall'alogeno occupato; continuando l'introduzione dell'alogeno, esso occupa prima uno, poi entrambi i posti *orto*. Perciò, scelto convenientemente il punto di partenza, si possono preparare tutte le acetanilidi bialogenate possibili ed appartenenti alle serie 1, 2, 4.

In tal modo venne preparato la bibromoacetanilide:

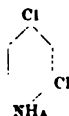
Br
Br
NH_A

fondentesi a 145°,4. Che si presenta in prismi monoclini bianchi (1):

$$a : b : c :: 0{,}8135 : 1 : 0{,}6903 : \beta = 76°{,}55'$$

Forme osservate (100) (001) (110) ($\bar{1}01$) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}12$).

Peso specifico = 2,030 Assi topici $\chi = 5{,}2179$
$\psi = 6{,}4142$
$\omega = 4{,}4277$

(1) Artini, *Della forma cristallina di alcuni derivati del benzolo*. Rendiconti R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Serie II, Vol. XL, 1897, pag. 1041.

Si preparò analogamente la bicloroacetanilide fondente a 146,°4 dalla formula di struttura:

Isomorfa ([1]) colla bibromo corrispondente.

Della quale i dati cristallografici principali sono:

a : b : c : 0,8252 : 1 : 0,6773 : β = 77°,26.

Forme osservate: (001) (110) (011).

Peso specifico = 1,500 Assitopici χ = 5,1936
ψ — 6,2938
ω — 4,2628

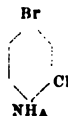
La bromocloroacetanilide:

fondentesi a 151°,4, pure isoforma colle precedenti:

a : b : c = 0,8152 : 1 : 0,6669 β = 76,42
(001) (110) (011)

Peso specifico = 1,753 Assi topici χ = 5,2555
ψ = 6,4469
ω = 4,2994

venne preparata bromurando in soluzione acetica la paracloroacetanilide.

La clorobromoacetanilide

si fonde a 135° è isomorfa colle tre precedenti ed i dati cristal-

([1]) Artini, loc. cit., pag. 1338.

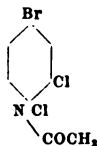
lografici più importanti sono i seguenti: sistema monoclino classe prismatica

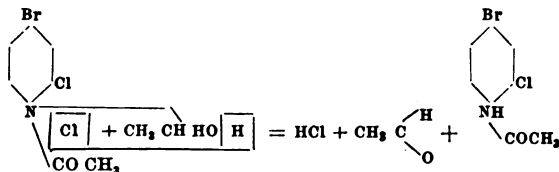
$$a : b : c = 0{,}8230 : 1 : 0{,}7088 \quad \beta = 77^{\circ}{,}49$$

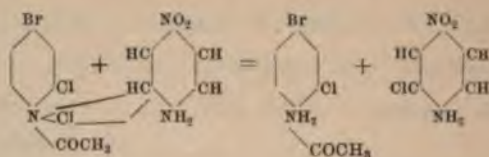
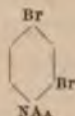
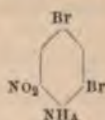
Forme osservate (001) (010) (011) (021) (110)

Peso specifico = 1,755 Assi topici $\chi = 5{,}1730$
$\psi \quad 6{,}2856$
$\omega = 4{,}4552$

Oltre che col metodo analogo a quello seguito per le acetanilidi sopradescritte, bromurando cioè l'ortocloroacetanilide in soluzione acetica, essendo la ortocloroacetanilide assai costosa e difficilmente accessibile e dovendosi partire da questa sostanza, poichè se si facesse agire il cloro gasoso sopra la parabromoacetanilide nel solito modo questo sposterebbe, almeno in parte, il bromo già entrato, noi abbiamo seguito anche un altro metodo. Abbiamo clorurato cioè la parabromoacetanilide in soluzione acetica con ipoclorito di calcio, nelle proporzioni di due molecole di cloro attivo per ogni molecola di acetanilide. Si separava così per diluizione della soluzione acetica sotto forma di un olio che tosto si solidifica il composto:

Br
Cl
N Cl
$COCH_3$

assai instabile, e che messo in contatto con alcool, reagisce con estrema violenza dando aldeide, acido cloridrico e parabromo ortocloro anilina:

Br | Br
Cl | Cl
N | NH
$\boxed{Cl} + CH_3 CH HO \boxed{H} = HCl + CH_3 C \begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} + \; \backslash COCH_3$
$CO\,CH_3$

Oltre che coll'alcool si può effettuare tale decomposizione anche con altre sostanze; così mescolata a secco con paranitro anilina, molecola a molecola, iniziata la reazione mediante leg-

giero riscaldamento in un punto del miscuglio, essa si propaga istantaneamente in tutta la miscela e si ha:

Nitrazione in soluzione solforica della bibromoacetanilide.

La nitrazione in soluzione solforica fornisce due nitro bibromo acetanilidi, di cui uno, che costituisce circa il 70 % del prodotto di nitrazione greggio, è nell'alcool assai meno solubile dell'altro che già da tempo è noto al quale appartiene la formula:

fonde a 209°-210° (1). Il primo prodotto si presenta in lunghi aghi quasi perfettamente bianchi, poco solubili negli ordinari solventi e fusibili a 172°.

La determinazione quantitativa dell'azoto diede:

Sostanza seccata nel vuoto gr. 0,2542

Azoto cc. 18 a t. = 19° . . . . h° = 751
N % trovato . . . . = 8,40
N % calcolato per $C_6H_2Br_2NO_2(NHCOCH_3)$ = 8,33

Disacetilata, scaldandola a 120° con acido solforico concentrato, essa dà una bibromo nitro anilina di color giallo arancio fusibile a 114°,2 e che in tubo capillare a 97°-98° diventa rossa, è discretamente solubile in alcool e nell'etere etilacetico, da questo solvente si separa, per lenta evaporazione, in prismi di-

(1) Remmers, *Ber. d. D. G.* 7, pag. 348.

croici, rossi per incidenza, gialli per trasparenza, essi appartengono al sistema monoclino classe prismatica (1)

$$a : b : c = 2{,}1598 : 1 : 3{,}0212$$

Forme osservate: (100) (001) (011) (101) (102) $(\bar{1}01)$ (121) $(\bar{1}23)$

Peso specifico = 2,349. Assi topici $\chi = 5{,}8739$
$\psi = 2{,}7192$
$\omega = 8{,}2154$

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

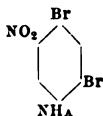
Sostanza impiegata gr. 0,2318.

Azoto cc. 18,9 a t. = 20° . . . . . . h = 750
N °/₀ trovato . . . . = 9,55
N °/₀ calcolato per $C_6\,H_2\,Br_2\,NO_2\,NH_2$ . . = 9,45

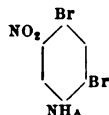
Dall'etere solforico si ottiene in sottili lamine gialle. Sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, per trattamento con etere nitroso in soluzione alcoolica, si ha la già nota bibromo nitro benzina fusibile a 57°-58° alla quale è assegnata la formula:

Br
Br
NO_2

Perciò all'anilina fusibile a 114°2, spetta la formula

Br
NO_2
Br
NH_A

ed alla corrispondente acetanilide fondente a 172° sarà da assegnare la formula:

Br
NO_2
Br
NH_A

---

(1) Artini, luogo citato, pag. 1085.

assai più solubile in alcool dell'altro, che, da questo solvente, si separa in lunghi aghi quasi bianchi simili nell'aspetto a quelli della bibromonitroacetanilide più sopra descritta, si fondono a 164°.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza secca nel vuoto gr. 0,1898

Azoto cc. 15,9 a t. = 21° . . . . h° = 752

N °/₀ trovata . . . . = 9,70

N °/₀ calc. per $C_6 H_2 Br Cl (NO_2) NH CO CH_3$ = 9,55

Disacetilata fornisce una nitroclorobromo anilina fusibile a 111°, essa ha in comune colla bibromo anilina fondente a 114,°5 la proprietà di diventare rossa a 95°.

È isomorfa colla bicloro e bibromo sopradescritta. I suoi cristalli appartengono al sistema monoclino classe prismatica:

$$a : b : c = 2{,}1367 : 1 : 3{,}0297 : \beta = 72°{,}50'$$

Forme osservate (100) (001) (011) (101) ($\bar{1}$01) (121)

Peso specifico = 2,052. Assi topici $\chi = 5{,}7842$

$\psi = 2{,}7061$

$\omega = 8{,}1987$

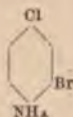
La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,2426.

Azoto cc. 23,4 a t = 18° . . . . . . h° = 751

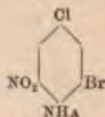
N °/₀ trovato . . . . = 11,23

N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Cl Br NO_2 NH_2$. = 11,13

Nitrazione della paracloro ortobromoacetanilide

Accanto al solito prodotto contenente il gruppo nitrico in posizione orto già noto (¹), che si presenta in aghi bianchi, sottili fusibili a 205°-206°, dalla formola:

Cl

NO_2 Br

NHA

(¹) Orton, *Centralblatt*, 1902, pag. 863.

si ha anche qui una nuova nitroacetanilide meno solubile in alcool dell'altra, cristallizzabile in lunghi aghi bianchi fusibili a 147°,4.

La determinazione quantitativa dell'azoto diede:

Sostanza impiegata gr. 0,1876.

Azoto cc. 15,6 a t. = 20° . . . . h° = 7,54
N °/₀ trovato . . . . = 9,68
N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Br Cl (NO_2) NH CO CH_3$ = 9,55

Disacetilata fornisce un'anilina di color giallo arancio, che cristallizzata da alcool o da etere acetico, si presenta in prismi monoclini, è isomorfa colle precedenti e si fonde a 108°,4 diventando rossa a 97°.

I dati cristallografici più importanti sono:

$$a : b : c = 2,1525 : 1 : 2,9625; \ \beta = 74°,16'.$$

Forme osservate $(\bar{1}00)$ (101) (011) (101) (102) $(\bar{1}01)$ (121) $(\bar{1}21)$.

Peso specifico = 2,047. Assi topici $\chi = 5,8446$
$\psi = 2,7153$
$\omega = 8,0440$

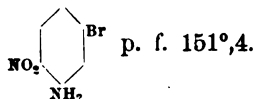
L'analisi dell'azoto diede:

Sostanza impiegata gr. 0,2147.

Azoto cc. 20,8 t. = 19° . . . . . . h° = 757
N °/₀ trovato . . . . = 11,13
N °/₀ calcolato per $C_6 H Cl Br_2 NO_2 OH_3$. = 11,3

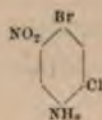
Se in essa il gruppo amidico si sostituisce con un atomo di idrogeno si ottiene la clorobromo nitrobenzina nuova:

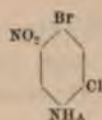
Br
Cl
NO_2

che si presenta per lenta cristallizzazione dell'alcool in grossi prismi non terminati e fusibili a 42°. Essa è identica col prodotto che si ottiene se si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di cloro nella:

Br
NO_2
NH_2 p. f. 151°,4.

Scaldata a 180° in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica ridà la metabromo ortronitro anilina fondente a 151°,4. Perciò anche

alla nuova anilina p. f. 108°,4 resta dimostrata la formula di struttura:

Br
NO_2 Cl
NH_2

ed alla corrispondente acetanide p. f. 147°,4 la formula:

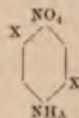
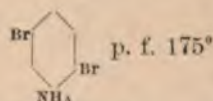
Br
NO_2 Cl
NH_A

III. — **Nitrazione delle acetanilidi 1, 2, 5** (NH_A in 1) **in soluzione solforica.**

Le acetanilidi di questa serie non erano state mai fino ad ora sottoposte alla nitrazione.

Il metodo da noi usato conduce alla formazione di un sol tipo di nitro derivato, rispondente allo schema generale:

NO_2
X X
NH_A

Nitrazione della bibromoacetanilide

Br Br p. f. 175°
NH_A

Il prodotto della nitrazione, purificato per cristallizzazione ripetuta dall'alcool, si presenta in lunghi aghi leggermente giallognoli, fusibili a 183°,8. È poco solubile a freddo nell'alcool, assai di più a caldo. All'analisi esso dimostrò essere una nitrobibromoacetanilide.

Sostanza impiegata gr. 0,3172.

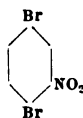
Azoto cc. 23,8 a t. = 28° . . . . h° = 746

N °/₀ trovato . . . . = 8,46

N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Br_2 NO_2 (NH CO CH_3)$ = 8,33

Disacetilata scaldandola con acido solforico concentrato per tre ore a 130° si ottiene la corrispondente anilina che, cristallizzata da alcool bollente, in cui è assai poco solubile, si separa in aghi tenuissimi arrovigliati; lasciati a sè sotto il solvente essi si trasformano in bellissimi prismi rosso arancio grossi e ben sviluppati. Si fonde a 180°.

Rimpiazzando in questa anilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene la nitrobibromobenzina:

Br
NO_2
Br

fondente a 85°.

Il nitrobibromobenzolo così ottenuto cristallizza in prismi del triclino classe pinacoidale [1].

a : b : c 1,3854 : 1 : 0,7579

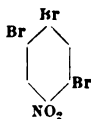
$\alpha =$ 87°,29′,10″
$\beta =$ 114°,35′,19″
$\gamma =$ 80°,26′,41″

Forme osservate (100) (110) ($1\bar{1}0$) ($1\bar{1}1$) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}\bar{1}1$) (201)

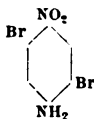
Peso specifico = 2,374.

$\chi =$ 6,8448
$\psi =$ 4,9406
$\omega =$ 3,8929

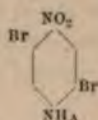
Se invece, nell'anilina fusibile a 180°, si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di bromo passando pel diazocomposto si ottiene la:

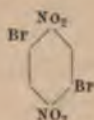
Br
Br
Br
NO_2

fusibile a 93°,5.

Dato il materiale di partenza resta quindi dimostrato che alla bibromonitro anilina p. f. 180° spetta la formula:

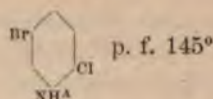
NO_2
Br
Br
NH_2

(1) E. Repossi.

la corrispondente acetanilide p. f. 183°,8 dovrà ritenersi costituita nel seguente modo:

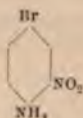
$$C_6H_2(NO_2)(Br)_2(NHA)$$

L'anilina sopra descritta è poi identica a quella che si ottiene riscaldando la binitro bibromo benzina:

$$C_6H_2(NO_2)_2(Br)_2$$

fondentesi a 127°, con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 145°.

Nitrazione della clorobromoacetanilide

$$C_6H_3(Br)(Cl)(NHA) \quad \text{p. f. } 145°$$

Tale acetanilide non era ancora conosciuta con certezza, come non era ancora nota l'anilina corrispondente e la nitroclorobromobenzina (1).

Noi abbiamo scelto come punto di partenza la parobromoortonitroanilina fondente a 111°

$$C_6H_3(Br)(NO_2)(NH_2)$$

ed in essa abbiamo sostituito il gruppo NH_2 con un atomo di cloro facendo sgocciolare il solfato del suo diazocomposto in una soluzione bollente di cloruro ramoso.

Il prodotto così ottenuto, cristallizzato da acido acetico, si presenta in magnifici prismi, trasparenti, giallo verdognoli fondentisi a 70°,8

$$a : b : c = 1{,}3823 : 1 : 0{,}8196$$

$$\alpha = 86°,30',33''$$

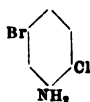
$$\beta = 114°,29',44''$$

$$\gamma = 82°,20',4''.$$

(1) Körner, *Gazzetta chimica*, IV, 378.

Forme osservate: (110) ($1\bar{1}0$) (001) ($\bar{1}01$) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}\bar{1}1$).

Peso specifico = 2,035. Assi topici $\chi = 6,7157$
$\psi = 4,8583$
$\omega = 3,9822$ (¹)

Ridotta col cloruro stannoso impiegato nella quantità calcolata, in soluzione cloridrica essa venne trasformata nella corrispondente anilina:

che, dopo purificazione per distillazione in corrente di vapore e cristallizzazione da alcool, si fonde a 36°,5. L'anidride acetica bollente la trasforma facilmente nel derivato acetilico, il quale fonde a 145°.

Nitrata questa acetanilide dà un prodotto fondente a 173°, cristallizzato in lunghi aghi piatti quasi incolori.

La derminazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,0833.

Azoto cc. 7 a t. = 20° . . . . h° = 748
N % . . . . = 9,58
N % calcolato per $C_6 H_2 Cl Br (NO_2) (NH CO CH_3)$ = 9,55

Disacetilata, per trattamento con acido solforico concentrato a 130°, essa si trasforma in una anilina fondente a 163°.

Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno si ottiene una nitroclorobromobenzina fondentesi a 64,8 isomorfa (²) colla clorobromobenzina fondente a 70°,8. Essa cristallizza infatti nel sistema triclino classe pinacoidale.

a : b : c 1,4159 : 1 : 0,8157

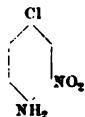
$\alpha = 87°,17'$
$\beta = 113°,47',1'$
$\gamma = 82°,25',21''$.

Forme osservate (100) (110) ($1\bar{1}0$) (001) ($\bar{2}01$) (111) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}\bar{1}1$)

Peso specifico = 2,048. Assi topici $\chi = 6,8027$
$\psi = 4,8043$
$\omega = 3,9189$

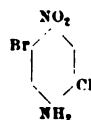
(¹) E. Repossi, Rend. Istit. Lomb. scienze e lettere Serie II, vol. XL, 1907, p. 159.
(²) Repossi, luogo citato, pag. 161.

Essa è in tutto identica al prodotto che si ottiene sostituendo con un atomo di bromo il gruppo amidico della

Cl
NO_2
NH_2

e perciò si deve ritenere trattarsi del prodotto:

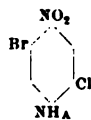
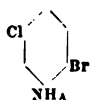
Cl
Br
NO_2

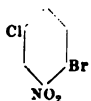
Perciò resta dimostrata per la clorobromonitroanilina fondente a 163° la formula:

NO_2
Br
Cl
NH_2

e per la corrispondente acetanilide fondentesi a 173° la formula:

NO_2
Br
Cl
NH_A

Nitrazione della bromocloroacetanilide

Cl
Br
NH_A

Questa bromocloroacetanilide, che era ancora sconosciuta, venne preparata riducendo con cloruro stannoso la

Cl
Br
NO_2

fondente a 64°,8 (vedi sopra) ed acetilando con anidride acetica il prodotto che ne risulta:

Cl
Br
NH_2

fusibile a 36°,8.

La bromocloroacetanilide cristallizza dall'alcool in aghi bianchi fusibili a 155°.

Nitrata si trasforma in un prodotto fondente a 155°,5 cristallizzato in aghi sottili quasi incolori.

La determinazione quantitativa dell'azoto diede:

Sostanza impiegata gr. 0,235.

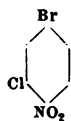
Azoto cc. 20,2 a t. = 22° . . . . . h° = 748

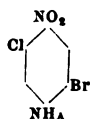
N °/₀ trovato . . . . = 9,6

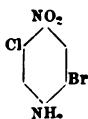
N °/₀ calcolato per $C_6H_2ClBrNO_2(NHCOCH_3)$ = 9,55

Disacetilata con acido solforico concentrato a 130° da un'anilina molto simile per aspetto alla precedente, essa pure dall'alcool bollente per raffreddamento si separa in sottilissimi aghi giallo-chiari che lentamente si trasformano in prismi grossi giallo-arancio fusibili a 173°,2.

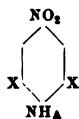
Sostituendo in essa il gruppo NH_2 con un atomo di idrogeno si ha la:

Br, Cl, NO_2 (formula di struttura)

più sopra descritta e fusibile a 70°,8. Perciò resta dimostrata per l'acetanilide p. f. 155,5° la formula:

NO_2, Cl, Br, NH_A (formula di struttura)

ed all'anilina p. f. 173°,2 la formula

NO_2, Cl, Br, NH_2 (formula di struttura)

IV. — Nitrazione in soluzione solforica delle acetanilidi 1, 2, 6 (NH_A in 1).

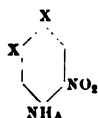
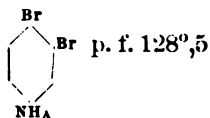
La nitrazione di composti di tale tipo non condusse a nuovi tipi di derivati, il gruppo nitrico si porta solo in posizione para secondo lo schema:

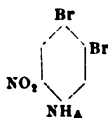
NO_2, X, X, NH_A (formula di struttura)

V. — Nitrazione in soluzione solforica delle acetanilidi 1, 3, 4 (NH_A in 1).

La nitrazione di tali sostanze nelle condizioni da noi usate non conduce che ad un sol tipo di sostanze rispondenti tutte allo schema:

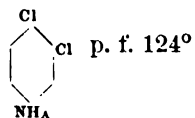
X
X, NO$_2$
NH_A

Nitrazione della bibromoacetanilide

Br
Br p. f. 128°,5
NH_A

Essa non diede che il prodotto già noto:

Br
Br
NO_2
NH_A

fondente a 142°, che, saponificato, si trasforma nella corrispondente anilina fusibile a 205°-206° (1).

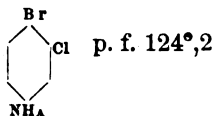
Nitrazione della bicloroacetanilide:

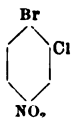
Cl
Cl p. f. 124°
NH_A

Anche questa acetanilide, nitrata in soluzione solforica, non dà che un solo nitro derivato fondentesi a 124° e che disacetilato si trasforma nell'anilina corrispondente fusibile a 175° (2).

---

(1) Schiff, *Monats.*, 11, pag. 314.
(2) Beilstein e Kurbatoff, *An.* 119, pag. 126.

Nitrazione della bromo cloro acetanilide:

Br
Cl p. f. 124°,2
NHA

Essa venne preparata riducendo la:

Br
Cl
NO_2

con stagno e acido cloridrico ed acetilando il prodotto risultante fusibile a 65,6°; dall'alcool essa cristallizza in sottili lamine bianche o in prismi bianchi molto solubili in alcool caldo e fusibili a 124°,2.

I cristalli appartengono al sistema monoclino classe prismatica:

$$a : b : c : 0,625 : 1 : 0,404 ; \beta = 114°,57',29.$$

Forme osservate (010) (110) (120) (140) (001) (011) (021) ($\bar{1}01$) ($\bar{2}03$) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}22$).

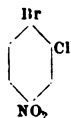
Peso specifico = 1,780. Assi topici $\chi = 5,30002$
$\psi = 8,47933$
$\omega = 3\,42632$ (Repossi)

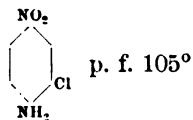
La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,2124.

Azoto cc. 11 a t. = 20° . . . . . . h° = 747
N °/₀ trovato . . . . = 5,83
N °/₀ calcolato per $C_6H_3ClBrNHCOCH_3$ = 5,63

Il nitro cloro bromo benzolo p. f. 60°,6

Br
Cl
NO_2

da cui siamo partiti era stato preparato sostituendo con un atomo di bromo il gruppo amidico della

NO_2
Cl p. f. 105°
NH_2

Tale trasformazione venne eseguita facendo sgocciolare il cloruro del diazocomposto sopra una soluzione bollente di bromuro ramoso. Distillato il prodotto della reazione in corrente di vapore acqueo e cristallizzato da alcool, esso si presenta in sottili aghi quasi incolori o in prismi appartenenti al sistema monoclino [1].

$$a : b : c = 0,741 : 1 : 0,670 ; \beta = 96°,0',18''$$

Forme osservate (010) (001) (101) (101) (120) (111).

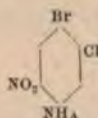
Peso specifico = 2,034. Assi topici $\chi = 4,57703$
$\psi = 6,17535$
$\omega = 4,13595$

La determinazione dell'azoto diede:

Sostanza impiegata gr. 0,2046
Azoto cc. 11,1 a t. = 18° . . . . . h° = 750
N °/₀ trovato . . . . = 6,0
N °/₀ calcolato per $C_6H_3ClBrNO_2$ 6,08

La sopra descritta clorobromo acetalinide fusibile a 124°,2 si può avere anche molto più facilmente se si tratta la metacloro acetanilide, sciolta in acido acetico, colla quantità calcolata di bromo pure sciolto in acido acetico e si lascia la miscela per qualche tempo al sole; il prodotto separatosi per diluizione è costituito quasi esclusivamente dalla clorobromo acetanilide cercata.

La nitrazione di essa dà, come era previdibile, il solo nitro derivato:

Br
Cl
NO_2
NH_A

che cristallizza in scaglie lucenti giallo verdognole fusibili a 131°.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,256
Azoto cc. 21,3 a t. = 23° . . . . . h° = 750
N °/₀ trovato . . . . = 9,22
N °/₀ calcol. per $C_6H_2ClBrNO_2NHCOCH_3$ = 9,50

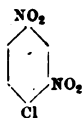
Disacetilata si trasforma nella corrispondente anilina cristallizzata in piccoli prismi lucenti giallo-arancio fusibili a 204°.

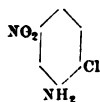
---

[1] E. Repossi, loc. cit.

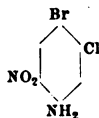
Sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno si trasforma in un nitro bromoclorobenzolo fondente a 59,°5.

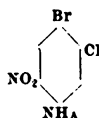
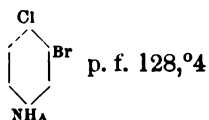
Se d'altra parte si riduce parzialmente la binitroclorobenzina:

NO_2 / NO_2 / Cl

con cloruro stannoso (3 molecole per ogni molecola di binitroderivato) si ottiene come prodotto principale una nitrocloroanilina già nota (1) e fondente a 118°,5

NO_2 / Cl / NH_2

Se in questa si sostituisce il gruppo NH_2 con bromo, passando pel diazo-composto, si ha la nitro bromoclorobenzina fondente a 59°,5 identica a quella più sopra descritta.

Resta perciò dimostrato che alla nitrobromo anilina sopracitata, fondente a 204°, spetta la formola:

Br / Cl / NO_2 / NH_2

ed all'acetanilide corrispondente fusibile a 131° la formola:

Br / Cl / NO_2 / NHA

Nitrazione della clorobromo acetanilide

Cl / Br / NHA p. f. 128,°4

Ridotta la nitro bromoclorobenzina fusibile a 59,°5 con acido cloridrico e cloruro stannoso si trasforma nella corrispondente

---

(1) Claus B. d. C. G. Schiebel, C. 20, pag. 1379.

anilina che, purificata, si presenta in sottili aghi o scagliette bianche fusibili a 82°. Essa è base abbastanza energica, facilmente distilla col vapor acqueo. L'anidride acetica la trasforma nel derivato acetilico che cristallizza in forme molto simili a quelle del derivato precedentemente descritto e si fonde a 128,°4.

Essa è isomorfa colla precedente clorobromoacetanilide fondente a 124°,2 ed i suoi cristalli appartengono al sistema monoclino classe prismatica, ha un peso specifico = 1,783.

La determinazione quantitativa dell'azoto diede:

Sostanza impiegata gr. 0,2831

Azoto cc. 14,6 a t. = 20° . . . . . h° = 748
N °/₀ trovato . . . . = 5,8
N °/₀ calcolato per $C_6 H_3 Cl Br NH CO CH_3$ = 5,6

Nitrata fornisce un prodotto che cristallizza in aghi giallo-verdognoli sottili, brevi, fondenti a 144°,6.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,2564.

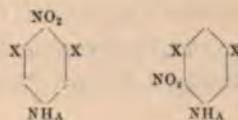
Azoto cc. 21,3 a t. = 23° . . . . h° = 750
N °/₀ trovato . . . . = 9,22
N °/₀ calcol. per $C_6 H_2 Br Cl (NO_2)(NH CO CH_3)$ = 9,5

Saponificata si trasforma nella corrispondente anilina che si presenta simile a tutte le altre della serie per l'abito esterno e si fonde a 184°.

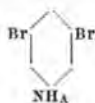
Eliminandone il gruppo amidico e sostituendolo con un atomo di idrogeno si ottiene la bromo cloronitro benzina fusibile a 60°,6.

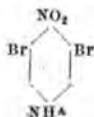
VI. — Nitrazione in soluzione solforica delle acetanilidi 1, 3, 5 (NH_A in 1).

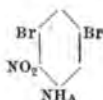
La nitrazione di queste acetanilidi non conduce a prodotti nuovi ma ne escono i due aventi lo schema generale:

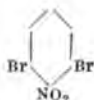
NO_2; X, X; NH_A — X, X; NO_2; NH_A

solo il rendimento del primo prodotto è assai aumentato.

Così nitrando la bibromo acetanilide :

Br Br
NHA

fondente a 230° si ebbe circa il 60 % del prodotto fondente a 275°,

NO_2
Br Br
NHA

mentre si ebbe solo il 40 % del secondo prodotto :

Br Br
NO_2
NHA

Quindi, essendo il primo prodotto quello più ordinariamente ricercato, poichè è uno dei materiali di partenza per la preparazione della :

Br Br
NO_2

ne viene di conseguenza che la nitrazione in soluzione solforica di questa acetanilide ha una discreta importanza dal lato preparativo.

Concludendo. — La nitrazione delle acetanilidi bialogenate [1] in soluzione solforica conduce spesso a prodotti non ottenibili colle nitrazioni ordinarie.

Il gruppo nitrico, operando nel modo sopra descritto, entra sempre di preferenza in posizione *para* rispetto al gruppo amidico, qualora, si intende, tale posto sia libero; entra anche in posizione *orto* quando entrambi i posti *meta* sono occupati o è libero il posto *meta* adiacente; entra di preferenza in *meta* solo quando il posto *para* è occupato dall'alogeno, entrambi i posti *meta* siano liberi ed entra precisamente dalla parte in cui il posto *orto* non è occupato dall'alogeno.

(1) Le monoalogenate, vedremo in seguito, si comportano in modo non prevedibile.

QUESTIONI CHIMICHE SUL LATTE.

Comunicazione del dott. **G. Cornalba**
fatta nella seduta del 14 marzo 1908.

I.

La produzione del latte e l'afta epizootica.

Una delle cause perturbatrici più gravi che da qualche anno grava tanto sinistramente sulla produzione è l'afta epizootica. Conseguenza prima dell'afta è il contraccolpo immediato che essa porta alla produzione del latte.

La quantità del latte negli animali colpiti diminuisce tosto in misura diversa a seconda della gravità dell'infezione: in alcune la produzione giornaliera si riduce a un terzo: in altre alla metà, in altre a due terzi ed in alcuni casi gravi viene quasi arrestata. Per dare un esempio una vacca da me tenuta in osservazione avanti l'afta aveva una produzione di 12-14 litri al giorno: colta dall'afta la produzione si abbassò tosto a 2 litri, rimase stazionaria sui 2-3 litri per alcuni giorni e poi cominciò ad aumentare ma non raggiunse più le cifre di prima. A seconda della gravità dell'infezione che colpisce gli individui reagisce anche la massa totale del latte prodotto da una bergamina. Si osserva sempre diminuzione sensibile che può andare da un terzo alla metà ed anche più. Una bergamina di più di 100 vacche da me osservata da una produzione media di 1000-1100 litri al giorno discese in seguito all'afta a 500 litri. L'afta determina alterazioni anche nella qualità del latte, e specialmente nei caratteri organolettici. In alcuni casi e specialmente quando le mammelle sono sede di una eruzione vescicolosa ho riscontrato che il latte si presenta filante, rossastro perchè inquinato di sangue, vischioso e visto al microscopio presenta dei raggruppamenti di globuli grassi tenuti insieme da una sostanza mucillaginosa e da corpuscoli che non si trovano nel latte normale.

Dal punto di vista chimico il latte si comporta molto variamente, in taluni casi non abbiamo alterazioni notevoli, in altri la proporzione dei componenti resta sensibilmente modificata.

Un latte proveniente da una mandra in Comune di Spino d'Adda gravemente infetta nel febbraio 1907 presentava i carat-

teri organolettici e microscopici sopra indicati e sottoposto all'analisi chimica diede invece composizione normale.

Residuo secco lotale . .	12,96	%
Grasso	4,05	"
Caseina	2,54	"

Acidità cmc. 1,4 di NaHO N. %.

Un altro campione di latte aftoso dall'aspetto normale rivelò invece un contenuto di grasso assai elevato 5,50 %. Il latte della vacca sopra ricordata che prima dell'afta aveva una media di grasso di 4,00 % e di caseina di 2,80 si elevò sensibilmente di composizione e specialmente di grasso e cioè segnò per molto tempo sopra il 5 % di grasso ed oltre il 3 % di caseina, toccando nei primi giorni della malattia il 5,80 % di grasso e il 3,20 di caseina.

Nel latte della mandra grande di cui sopra si riscontrò un sensibile aumento sul % di grasso, da 3,80 a 4,40 %.

Proprio di questi giorni sto osservando una mandra la di cui infezione data dal 3 marzo. È composta di 20 capi di bestiame. La quantità di latte è diminuita sensibilmente. Quattro giorni prima, cioè il 27 febbraio ne aveva analizzato il latte. Quando mi venne segnalata la malattia e cominciai l'osservazione la maggior parte delle vacche erano colpite: l'infezione prese subito quasi tutte le vacche. Solo il grasso variò sensibilmente.

Il latte presenta il suo aspetto normale, i caratteri organolettici non sono mutati.

Visto al microscopio non presenta nulla d'anormale.

Alle mammelle si hanno leggiere eruzioni vescicolose.

Ecco i dati analitici:

		Quantità	Residuo secco	Grasso	Caseina
27 febbraio avanti l'afta		131	12,50	3,70	2,85
2 marzo	L'afta ha colpito la maggior parte degli animali.	108	13,33	4,50	2,86
3 "		94	12,93	4,30	2,63
5 "		93	13,420	4,50	2,71
6 "		97	13,310	4,40	2,70
8 "		100	—	3,90	—
9 "		99	—	3,95	—

I miei risultati collimano con quelli di ricerche congeneri eseguite in Francia come riferisce l'*Industrie Laitière*.

Un latte proveniente da animali affetti alle mammelle aveva questa composizione chimica:

Residuo . . .	13,01
Grasso	4,00
Caseina . . .	3,00
Ceneri	0,73

Dopo 24 ore aveva 24 gradi di acidità. Il campione conservato al latte fermentatore a 40° coagula dopo 14 ore formando un coagulo fioccoso. Donnè, Chevrueil, Lassargne hanno trovato nel latte delle vacche aftose dei globuli agglutinati mucosi o purulenti. Al contatto dell'aria detto latte entrò ben tosto in putrefazione dando odori fetidi. Quanto osservano i detti autori si riscontrò in alcuni casi, ma in altri non si potè rimarcare nulla di notevole nella composizione del latte.

Secondo alcuni autori il latte delle vacche aftose è completamente innocuo, ma qui è da osservare che si tratta forse di vacche affette da forme benigne.

Oggi si ammette che, specie quando la mammella è contaminata, è pericoloso l'uso del latte nell'alimentazione umana e specialmente dei bambini. Secondo il dott. Rotschild si osservarono caratteri di febbre aftosa in soggetti che fecero uso di latte proveniente da vacche infette. Secondo Lessona, Delelt, Reynal il latte è dannoso in tutti i periodi della malattia quando la mammelle sono cosparse di vesciche aftose. Secondo Duclaux la mortalità dei vitelli che si nutrono con latte aftoso è del 50 %.

I bambini che si nutrono di latte proveniente da vacche malate di afta spesso dimagriscono senza ragione apparente; sono colti da diarrea ed altri disturbi che possono produrre anche la morte.

Per garanzia igienica il latte proveniente da mandre in piena infezione aftosa sarebbe da scartare dall'alimentazione diretta.

II.

Della composizione del latte e le sue variazioni in relazione al controllo.

Ho continuate le ricerche sulla composizione dei latti della nostra zona, prendendo specialmente in considerazione tanto le variazioni che si osservano nella composizione del latte proveniente da stalle e individui diversi come le oscillazioni che si verificano nei latti delle medesime stalle ed individui, allo scopo di mettere in rilievo il valore che vengono ad avere i metodi ed i criteri comunemente adottati per il controllo dei latti.

Credo che i dati di queste ricerche, e le conclusioni che da esse emergono siano per avere un certo interesse ora che la questione del latte per il consumo diretto è tanto d'attualità, e specialmente li reputo interessanti per la formulazione di quelle riforme ai regolamenti, intese a tutelare viepiù ai consumatori le genuinità del latte.

E comincierò col ribadire di nuovo il fatto della grande variabilità della composizione del latte da stalla a stalla, variazioni che spesso sono rappresentate da differenze assai rilevanti, per cui emerge ancora una volta l'estrema difficoltà di legiferare e ancor più di giudicare in materia di latte.

Disciplinare in pochi articoli di regolamento il commercio di un'alimento tanto variabile è cosa assai ardua e deve presupporre nel legislatore una conoscenza larga e profonda per scienza e per pratica dell'agricoltura del luogo e della produzione altrimenti si corre il rischio di consacrare ufficialmente nei regolamenti delle assurdità e delle incongruenze che anzichè reprimere le frodi raggiungono lo scopo contrario.

Le cause di questa variabile composizione sono numerose, alcune palesi, altre no: influiscono il regime, la stabulazione o pascolo, l'alimentazione, lo stato di lattazione, e più di tutte la individualità: per tutte queste cause e specialmente per l'ultima si osserva come da fondi vicini e i di cui foraggi per analoga composizione dei terreni e per analoga coltivazione debbano equivalersi si abbiano delle differenze assai rilevanti; come si rileva dalle tavole che seguono dove è riportata la composizione di N. 24 campioni di latte da me prelevati alle stalle direttamente, la maggior parte comprese in territorio di Lodi. Sono tutte stalle con almeno 20 capi.

N. d'ordine	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina
1	87,322	12,678	8,978	3,70	2,90
2	87,250	12,750	8,950	3,80	2,90
3	86,900	13,100	9,100	4,00	2,71
4	86,678	12,322	8,422	3,90	2,50
5	87,685	12,315	8,765	3,60	2,675
6	87,56	12,44	8,64	3,80	2,70
7	87,62	12,38	8,58	3,80	2,65
8	87,047	12,953	9,053	3,90	2,95
9	87,72	12,28	8,78	3,50	2,675
10	87,75	12,25	8,70	3,55	2,460
11	87,76	12,24	8,840	3,40	2,675
12	87,60	12,40	8,90	3,50	2,700

N. d'ordine	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina
1	87,012	12,988	9,088	3,90	2,88
2	87,640	12,360	8,660	3,70	2,64
3	87,019	12,981	9,031	3,95	2,80
4	87,450	12,550	8,90	3,70	2,655
5	87,60	12,400	8,90	3,50	2,92
6	87,133	12,867	9,016	3,85	2,885
7	87,626	12,474	8,974	3,50	2 920
8	87,472	12,528	8,828	3,70	2,900
9	88,087	11,913	8,613	3,30	2,610
10	87,500	12,50	8,80	3,70	2,72
11	87,946	12,054	8,654	3,40	2,525
12	86,835	13,165	9,165	4,000	2,815

Come ho già fatto rilevare l'anno scorso non solo il grasso varia da stalla a stalla, ma anche la caseina e quasi nella stessa misura del grasso. Si osserva poi che il tasso di caseina dei nostri latti è molto basso, dico molto basso rispetto alla cifra data come media ufficiale che è di 3,50 %. La media è sui 2,70-2,80 e in mandre anche numerose può abbassarsi a 2,50 e 2,40: raramente supera il 3,00 %.

Anche il residuo secco magro, che costituisce il cavallo di battaglia secondo alcuni per il giudizio della genuinità, ha pure da latte a latte delle oscillazioni assai grandi che possono raggiungere anche l'uno per cento.

I limiti massimo e minimo da me riscontrati in questa serie d'analisi sono 8,422 e 9,165.

Possiamo calcolare che il 70-80 % dei nostri latti non arriva a toccare il 9 % di residuo secco magro quale è prescritto dal regolamento di Milano e di altre città della regione, i quali perciò dovrebbero essere considerati come adulterati. Una siffatta prescrizione non s'accorda quindi colla realtà dei fatti.

I dati analitici rivelano ancora una volta quale diverso contenuto in grasso e in caseina, che sono gli elementi dal punto di vista dell' industria e dell' igiene alimentare più importanti presentano i latti delle diverse stalle.

E per chi ha occasione di vivere in mezzo alla produzione e di poter fare analisi numerose come io ho potuto fare, quanti opinioni e credenze in materia di latte vede insussistenti e perfettamente empiriche.

Spesso si sente dire: il tal fondo è famoso per la bontà del suo latte: saggiato all'analisi vi si riscontra una deficienza di grasso e caseina assai sensibile rispetto a fondi screditatissimi.

E questo affermo non per confronto di una sola analisi ma per aver seguito per parecchio tempo la produzione. Questa è specialmente influenzata dalla razza, dalla buona natura degli animali, che non è proprietà peculiare del fondo, ma dipendente anche dall'avvedutezza delle persone che sanno fare una buona selezione.

La composizione del latte di una stalla è la risultante del latte dei diversi individui.

Nel latte degli individui noi abbiamo il massimo delle variazioni: da vacca a vacca noi abbiamo cifre disparatissime: quivi hanno influenza immediata perchè non vi hanno compensi, il periodo della lattazione, l' individualità, l'alimentazione e le altre cause tanto esterne che interne che possono turbare le normali funzioni dell'animale.

Nei prospetti che seguono è riportata la composizione del latte di N. 24 vacche tutte trovantisi in condizioni normali di

N. d'ordine	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Produzione media per giorno		OSSERVAZIONI
1	87,74	12,260	8,66	3,60	2,49	Litri 18-20	Razza nostrana od incrociata	Vacca di 3ª parto fresca di lattazione
2	87,48	12,520	8,62	3,90	2,41	16-18		Idem
3	87,05	12,950	8,950	4,00	2,77	16-18		Idem
4	87,567	12,433	8,783	3,65	2,45	16 18		Vacca di 3ª parto, 4 mesi di lattazione
5	87,428	11,572	8,272	3,30	2,33	10		Meticcio oland. 8 anni, 6 mesi di lattaz.
6	88,748	11,252	8,452	2,80	2,316	20		Vacca fresca di lattazione.
7	87,306	12,694	9,194	3,50	2,950	12		» 1 anno di lattazione.
8	87,90	12,100	9,000	3,10	2,71	20		» di 7 anni fresca di lattazione
9	87,137	12,863	8,963	3,90	2,92	12		» 6 mesi di lattazione
10	87,098	12,902	9,002	3,90	3,05	12		» 7 mesi di lattazione.
11	88,938	11,062	8,46	2,60	2,45	18		» fresca di lattazione.
12	87,273	12,727	9,227	3,50	3,10	—		» fresca di 4 giorni, latte che ha ancora i caratteri del colostro.

salute e di alimentazione scelte in tre delle migliori stalle. Di ciascuna vacca ho segnato la media produzione giornaliera, il

periodo di lattazione, l'età ed altre notizie illustrative. Assistevo personalmente alla mungitura di queste vacche e ne prelevavo

N. d'ordine	Acqua	Residuo secco totale	Residuo secco magro	Grasso	Caseina	Quantità media in litri al giorno	OSSERVAZIONI
1	85,406	14,594	9,594	5,000	3,585	12	Vacca di 6 anni, lattazione avanzata
2	88,520	11,480	8,280	3,20	2,260	22	» 3 anni di razza svizzera fresca di un mese.
3	87,988	12,012	8,412	3,60	2,200	16-18	» 7 anni, mesi 3 di lattazione
4	88,770	11,230	8,130	3,10	2,120	16	» 9 anni, mesi 3 di lattazione
5	87,385	12,615	8,615	4,00	2,550	10-12	» vuota da un anno
6	87,308	12,692	8,792	3,90	2,53	12	» fresca di mesi 3
7	86,880	13,120	8,870	4,25	2,715	18	» di 3ª lattazione 3º parto
8	86,495	13,505	8,905	4,60	2,64	18	» fresca di 10 giorni di latt. 3º parto
9	86,430	13,570	9,370	4,20	3,475	14	» 2 mesi di lattazione
10	87,359	12,641	8,641	4,00	2,640	12	» 3 mesi di lattazione
11	87,218	12,782	8,382	4,40	2,380	18	» fresca di lattazione
12	88,480	11,520	8,72	2,80	2,300	16-18	» » »

indi colle dovute norme i campioni. Come si vede abbiamo delle differenze enormi: da 11 a quasi 15 di residuo totale da

8 a 9,50 di residuo magro: da 2,60 a 5,00 di grasso, da 2,12 a 3,585 di caseina.

Data		MATTINA			SERA		
		Quantità in litri	Grasso	Caseina	Quantità in litri	Grasso	Caseina
Settembre	12	675	3,10	2,67	7,50	4,50	2,95
"	13	625	4,10	2,79	—	—	—
"	14	7	2,50	2,675	7,50	3,20	2,70
"	16	—	—	—	7,25	3,20	2,68
"	17	7	3,50	2,80	7,—	3,60	2,89
"	18	675	3,80	2,95	7,—	3,—	2,84
"	19	675	2,20	2,73	7,50	3,20	2,77
"	20	725	3,30	2,73	7,50	4,—	2,90
"	21	6	3,20	2,71	6,75	3,80	2,49
"	25	6	2,90	2,53	7,—	3,20	2,71
"	26	6	3,50	2,76	7,—	3,30	2,70
"	27	650	4,10	2,75	6,50	3,80	2,59
"	28	650	3,10	2,53	7,—	4,20	2,72
Gennaio	5	—	—	—	5,75	5,10	2,74
"	6	—	—	—	6,25	4,20	2,72
"	7	—	—	—	4,25	3,30	2,80
"	9	425	3,50	2,91	—	—	—
"	13	5	4,30	2,915	6,—	3 80	2,95
"	25	525	3,65	3,05	5,75	3,70	3,04
Febbraio	14	575	4,10	2,83	6,—	2,85	2,79
Marzo	2	550	4,35	2,65	5,—	4,—	2,75
Aprile	21	250	5,45	3,07	2,75	5,75	3,30
"	24	275	5,40	3,005	2,75	4,30	3,28
Maggio	5	275	5,50	3,18	3,—	5,15	3,21

Nel latte di singole vacche od anche di gruppi di 2 o 3 vacche dove i compensi sono pochi non abbiamo norme di sorta sulle

quali basarci anche con larga approssimazione per giudicare della genuinità.

*
* *

Interessante dal punto di vista del controllo del latte è lo studio delle variazioni giornaliere che subisce la composizione del latte prodotto da una stessa mandra ed ancor più da uno stesso individuo.

Come ha fatto osservare ultimamente anche il Klein e ciò che va contro all'opinione generale si possono produrre variazioni da un giorno all'altro sul contenuto del grasso del latte ed io faccio rimarcare anche della caseina ed avere delle differenze molto superiori a 0,3 di grasso ed all' 1 % di residuo non solo sul latte di un solo animale ma anche da quello proveniente da mandre e questo si verifica anche senza modificare l'alimentazione degli animali e senza riscontrare variazioni nelle altre circostanze influenzanti la secrezione lattea.

Nel latte di una stessa vacca noi abbiamo oscillazioni del grasso che possono arrivare fino al 3 % ed oscillazioni sensibili del mezzo e più per cento anche della caseina, come si rileva dalla tavola a pag. 94, dove riporto una serie di osservazioni da me eseguite su una vacca primipara nel 1906-1907.

L'opinione che il latte di una mandra non possa presentare delle oscillazioni superiori a 0,3 del grasso va quindi corretta, in quanto sono assai frequenti oscillazioni di 0,4, 0,5 e 0,6 ed anche più per cento da un giorno all'altro e da una mungitura all'altra, e questo in latte proveniente da mandre di oltre 100 capi come quella in osservazione. (Vedi *Prospetto* a pag. 96).

Dal 26 al 27 settembre il latte di questa mandra passa da 3,70 a 4,30 di grasso, poi discende di nuovo il 28 a 3,70 per tornare a 4,10 il 29. Dal 4 % di grasso il 13 matt. passa a 3,70 il 14 matt. e 3,60 la sera, poi risale a 3,90 il 18, e segna 4,20 il 21, e così di questi esempi se ne possono citare parecchi.

Per quanto riguarda la caseina da 3,10 il 20 passiamo a 2,80 il 22 e 2,70 il 23 con una oscillazione di 0,4; e per dare altri esempi il latte della stessa mandra da 2,64 di caseina il 9 gennaio passa a 3,01 il 13. I limiti di oscillazioni riscontrati durante le osservazioni sono di 0,7 per il grasso e di 0,56 per la caseina.

Degno di rilievo è anche il fatto che queste oscillazioni si hanno anche in condizioni immutate di regime e di alimentazione.

Anche la quantità del latte se ha dei periodi di una relativa costanza, può però subire delle oscillazioni assai grandi da un

MANDRA DI PIÙ DI 100 VACCHE						
Data	MATTINA			SERA		
	Quantità in litri	Grasso	Caseina	Quantità in litri	Grasso	Caseina
Settembre 12	524	4,—	2,85	577	3,80	2,90
" 13	502	4,—	2,90	—	—	—
" 14	595	3,70	2,84	612	3,60	3,—
" 16	—	—	—	650	3,60	3,—
" 17	591	3,80	3,01	610	3,60	2,89
" 18	553	3,90	2,98	—	—	—
" 19	626	3,80	2,90	—	—	—
" 20	613	3,80	3,10	660	4,10	2,93
" 25	578	3,90	2,75	698	3,60	2,97
" 26	559	4,10	2,995	696	3,70	3,—
" 27	567	4,30	2,90	703	3,80	2,96
" 28	595	3,60	2,90	689	3,90	2,90
" 29	627	4,10	2,35	—	—	—
Gennaio 5	—	—	—	656	4,05	2,71
" 6	—	—	—	652	4,10	2,84
" 7	—	—	—	588	3,90	2,74
" 9	—	—	—	556	3,85	2,64
" 13	563	3,80	3,05	659	3,85	2,90

giorno all'altro. Ed infatti per dare alcuni esempi nella mandra in esame da 1080 litri il giorno 13 settembre passiamo a 1207 il 14, da 1142 il 16 a 1238 il 17, da 1110 il 18 a 1273 il 19.

Un altro fatto poi che emerge dalle mie numerose osservazioni e che va contro la credenza più comunemente accettata e cioè che la quantità vada a scapito della qualità, ed è che in moltissimi casi ho osservato che ad una produzione più elevata corrisponde anche una composizione più elevata, o per meglio dire ad una diminuzione del contenuto nei principî fissi non corrisponde un aumento nelle quantità e viceversa, ma il contrario.

Ad esempio il giorno 23 settembre la produzione fu di 1370 litri con 4,05 di grasso e 2,93 di caseina, ed il giorno dopo di 1284 litri con 3,75 di grasso e 2,90 di caseina.

Questa constatazione è di grande portata. Lo stesso fatto si osserva anche in animali singoli; come facilmente si rileva dalle tavole nelle quali appunto per mettere in evidenza questo fatto ho aggiunto anche la quantità in litri del latte prodotto.

Un altro fatto degno di rilievo è il seguente: che nel latte di mandre nella maggior parte dei casi ad un alto tenore di grasso corrisponde anche un alto contenuto di caseina; si verificano però casi in cui il grasso è alto e la caseina relativamente bassa, ma non mai o soltanto in eccezionali casi si ha alta la caseina e basso il grasso; nel latte di individui singoli non si osserva invece questa relazione: perchè ho potuto frequenti volte constatare e come appare dalle tavole che al massimo di grasso può corrispondere un minimo di caseina, 4,60 di grasso, 2,30 di caseina.

Altra constatazione che ho avuto di fare è che le variazioni nelle quantità e composizione del latte si osservano in condizioni pressochè invariate, mentre per esempio non ho verificato variazioni siffatte in cambiamenti nel regime, nell'alimentazione e nelle vicende meteorologiche, come ad esempio il passaggio dal regime secco al verde, il cambiamento di stagione.

È a ritenere che gran parte di queste variazioni si devono a perturbazioni interne degli animali delle quali noi non possiamo valutare la portata e le cause delle quali ci sono completamente ignote.

*
* *

Data la composizione molto differente che passa da stalla a stalla, ne consegue che il riferimento del giudizio del latte alla media composizione del paese o zona non può dare che una semplice indicazione, perchè ad esempio un latte può avere tanto 3,30 di grasso e 12 di residuo quanto 4 di grasso e 13,50 di residuo ed in ambedue i casi essere genuino. Perciò per dare il giudizio della genuità di un latte si ricorre comunemente al confronto della così detta prova di stalla, cioè all'analisi del latte prelevato alla stalla dopo avere assistito alla mungitura.

La prova di stalla avrebbe un valore assoluto quando il latte di una stalla mantenesse costante la sua composizione; il che non è, e quindi il valore assoluto diventa spesso molto relativo ed in alcuni casi anche nullo; in quanto può far condannare in-

giustamente e può invece assolvere chi effettivamente froda. Quando da un giorno all'altro nel latte di una stessa stalla possiamo avere variazioni del grasso e del residuo anche superiori all'1 % ognuno capisce quale base poco sicura sia un siffatto criterio. Inoltre è considerare quali grandi difficoltà presenti l'esecuzione della prova di stalla, specialmente per i latti che vengono consumati nelle grandi città, i quali bene spesso arrivano di seconda e terza mano ed è quindi difficile conoscerne la provenienza sicura. E quand'anco se ne conosca la provenienza, sono ancora da rilevarsi i disagi che essa richiede.

Del resto molti autori con a capo il Fleischmann ed ultimamente il Siegfeld in seguito a ricerche numerose hanno già tolto alla prova di stalla basata sugli ordinari criteri quel valore assoluto che comunemente le si attribuiva.

Le determinazioni che si sogliono eseguire per il controllo del latte sono la densità e il grasso, e da questi due elementi mediante la formula Fleischmann si suole generalmente calcolare il residuo secco totale ed il residuo secco magro.

Sopra questo procedimento ho le mie obbiezioni a fare perchè inesatto: esso porta ad assolvere parte dei latti in contestazione e che all'analisi ponderale verrebbero condannati. Non è la formula Fleischmann che sbagli, ma sono le circostanze diverse in cui viene applicata che inducono in errore.

Noi sappiamo che il peso specifico del latte è la risultante delle proprietà fisiche e chimiche del latte o per meglio spiegarmi dipende dalla diversa proporzione degli elementi del latte, dalla quantità dei gas disciolti e dallo stato di espansione della caseina che può essere diverso da latte a latte, ed è noto che si modifica man mano che diventa vecchio, per i cambiamenti che subisce (perdita di gas, modificazioni nello stato molecolare della caseina).

Il peso specifico del latte va così man mano aumentando: ho voluto misurare l'entità di questo aumento e si può ammettere che esso sia di 1 grado a 3, a seconda dei latti e del tempo.

Ecco alcuni dati:

Numero	Densità del latte fresco	Densità dopo 24 ore	Densità dopo 48 ore
1	1,031	1,0326	1,0331
2	1,031	1,033	1,0332
3	1,0311	1,0328	1,0331
4	1,0301	1,0321	—
5	1,0304	1,0324	—
6	1,0304	1,0322	—
7	1,029	1,0315	—
8	1,0305	1,0321	—
Id. + 10 % acqua	1,0276	1,029	—
9	1,0304	1,0322	—
Id. + 10 % acqua	1,0274	1,0289	—
10	1,033	1,0348	1,0352
11	1,0322	1,0332	1,0333

I latti *10* e *11* dopo 18 ore avevano già aumentato di gradi 1,5 il primo e di gradi 0,8 il secondo segnando rispettivamente 1,0345 e 1,0331.

Si vede adunque che in alcuni latti la densità 24 ore dopo ed ancor più dopo 36 ore è aumentata, in tal modo che annacquati col 10 % segna ancora un grado molto vicino a quello che segnavano appena dopo la mungitura, talchè non può fornire alcuna indicazione, essendo una differenza che si può verificare più che naturalmente.

Pare che mentre la densità va col tempo aumentando ciò che è stato antecedentemente dimostrato già da Bouchardat, e poi confermato da Scröder, il residuo vada leggermente diminuendo, e Fieht cita casi di diminuzione del residuo superiori all'1 % dopo 4 giorni.

Il riferimento della diminuzione del residuo dopo un periodo così lungo di tempo non interessa molto nella pratica, dove ben di rado occorre di trovarci davanti a latti così vecchi, e d'altronde si giustifica benissimo questa diminuzione pensando al forte grado di fermentazione che il latte può subire in 4 giorni. Io provando sugli stessi latti freschi e dopo un certo periodo di tempo non avrei constatato una sensibile diminuzione nel residuo in quanto ho avuto piccole differenze imputabili ad errori analitici. In un solo caso ho una differenza di 0,4.

518845

I.

Latte fresco . . . . Residuo 12,75 %
Id. tenuto per 18 ore a circa 30 gradi (al momento dell'analisi era in istato di incipiente coagulazione . . . . „ 12,50 %

II.

Latte fresco . . . . Residuo 12,75 %
Id. tenuto 48 ore alla temp. ordin. (temp. di 15 gradi circa) . . . . „ 12,60 %

III.

Latte fresco . . . . Residuo 12,702 %
Id. dopo 48 ore (tenuto a temp. ordinaria) . „ 12,240 %

Si spiega questo diverso comportamento, ammettendo nei latti che diminuiscono sensibilmente attive fermentazioni gasogene.

I.

Latte fresco	densità 1,0305	grasso 3,80	
	Residuo calcolato . .		12,43
Dopo 24 ore	densità 1,0321	grasso 3,80	
	Residuo calcolato . .		12,84

II.

	Residuo per pesata . .		12,30
Latte fresco . -	densità 1,0304	grasso 3,75	
	Residuo calcolato . .		12,41
Dopo 24 ore	densità 1,0322	grasso 3,75	
	Residuo calcolato . .		12,81
Dopo 24 ore + 10 % acqua	densità 1,0289	grasso 3,40	
	Residuo calcolato . .		11,75
	Residuo per pesata . .		11,17

III.

	Residuo per pesata . .		12,750
Latte fresco	densità 1,033	grasso 3,50	
	Residuo calcolato . .		12,700

Dopo 24 ore . . . . . . densità 1,0348 grasso 3,50
Residuo calcolato . . 13,15
Dopo 48 ore . . . . densità 1,035 grasso 3,50
Residuo calcolato . . 13 30

IV.

Latte fresco . . . . Residuo per pesata . . . 12,702
„ calcolato 12,682
Dopo 48 ore . . . . „ per pesata . . . 12.240
„ calcolato 12,954

Ora applicando sopra la densità del latte determinata dopo 24 o 36 ore la formula Fleischmann noi veniamo ad avere un residuo secco totale sempre superiore al reale, con differenze molto rilevanti 0,3, 0,4, 0,5 ed anche più e così pure il residuo magro. Mentre invece applicando la formula alla densità del latte allo stato fresco, il dato della formula coincide con quello per pesata.

Ora siccome nella maggior parte dei casi il latte da controllare viene sottoposto all'analisi quasi mai prima di 24 ore, così dei latti annacquati con 3,5, 3,4, 3,30 di grasso e con una densità di 1,029, 1,030 ed anche 1,031 alla formula danno un residuo sempre superiore a 12, mentre effettivamente sono sempre al di sotto. Dico che nella maggior parte dei casi il latte viene analizzato dopo 24 o più ore dalla mungitura, poichè si deve pensare che esso dalla campagna viene in città: dopo alcune ore e cioè quando incomincia la vendita al pubblico i funzionari municipali vanno a prelevare i campioni, questi campioni vengono spediti al laboratorio e non sempre vengono immediatamente analizzati: ed intanto delle ore ne passano parecchie.

Gli esempi riportati sono abbastanza significativi. E quel che ancor più grave è questo: La maggior parte dei nostri latti si presenta con una percentuale di grasso di 3,70, 3,80, 3,90 con 12.60, 12,70, 12,80 di residuo secco. Annacquandoli ad esempio con 10, 11, 12 per cento di acqua il grasso discende a 3,30, 3,40, 3,50, e quindi resterebbero ancora passabili di fronte al regolamento e la densità per il fatto che essi vengono analizzati quasi nella maggior parte dei casi dopo molte ore dalla mungitura rimane pure entro i limiti di tolleranza: il solo residuo discende in essi generalmente al di sotto i limiti regolamentari, ma esso venendo determinato in base alla densità e al grasso, risulta sempre più alto del vero e con questa elevazione artificiale riescono ad aggrapparsi al 12 regolamentare. e così la frode rimane impunita.

A dire il vero i regolamenti non sono che l'espressione della insufficienza dei metodi per rivelare le frodi del latte ed infatti collo stabilire un limite di composizione essi non mirano tanto a salvaguardare la genuinità del latte quanto a garentire al consumatore un prodotto che non vada sotto quel determinato titolo di principi nutritivi. Se noi avessimo un metodo sicuro di rivelare le frodi del latte, io credo che i regolamenti si dovrebbero informare a questo altro principio: che non solo non si possano destinare alla vendita i latti che si presentano al di sotto del 3 % di grasso e del 12 di residuo, perchè tali latti non sono più alimenti riparatori, ma che si debbano punire anche coloro che pur presentando latti in regola coi dati regolamentari tuttavia si sia riconosciuta in essi la frode.

Quanti dei latti presentanti 3,30, 3,40 ed anche 3,80 di grasso e che alla formula Fleischmann danno un residuo di 12 e anche più per cento portano in sè il 7, 8, il 10 per cento di acqua aggiunta a scopo di frode.

È a notare inoltre che noi siamo quasi completamente disarmati contro la sottrazione di grasso che quasi tutto il latte destinato alle città subisce, ciò che si fa in due modi o con una parziale scrematura del latte o con aggiunta di latte centrifugato: si ha così il così detto latte titolato. Ho studiato se il rapporto che passa tra il grasso e la caseina potesse prestarsi alla constatazione della sottrazione di grasso dal latte, e se per moltissimi casi, sempre s'intende in latte di mandre, può fornire un criterio di un certo valore, per altri no. In più di 100 casi ho osservato che il rapporto del grasso alla caseina oscilla entro questi limiti da 1,50 a 1 e da 1,20 a 1. Con una aggiunta di latte centrifugato o con una sottrazione di crema, il rapporto si abbassa a 1 e anche più. Allargando queste ricerche potrebbe darsi che si possa cavare un criterio per il giudizio della scrematura del latte.

Ho constatato che l'aggiunta del 15, 20 % di latte centrifugato nella maggior parte dei casi abbassa il rapporto tra grasso e caseina fino all'uno ed anche sotto, perciò questo criterio coordinato con gli altri può segnalarci la sottrazione di grasso al latte. La quale sottrazione di grasso al latte quando non porta il grasso al di sotto di certi limiti 3 % non costituerebbe secondo alcuni casi di frode nel senso assoluto della parola in quanto latti eccessivamente ricchi di grasso si sono dimostrati inadatti all'alimentazione e in specie dei malati e secondo alcuni igienisti il tipo del buon latte non sarebbe certo quello troppo ricco di grasso; ma noi siamo d'avviso che per latte s'intende il prodotto genuino della vacca e non vi giustifichiamo sottrazioni di sorta.

Certo conveniamo che la frode più grave del latte è l'annacquamento che si risolve effettivamente in un impoverimento del latte di tutti i principî nutritivi.

Io credo che anche da noi si debba porre la questione del commercio del latte destinato al consumo diretto sopra un altro indirizzo e cioè della sua ricchezza, fermo restando l'esclusione dalla vendita di quelli che non raggiungono i limiti del regolamento che del resto sono già bassi. Così coloro che desiderano latte ottimo, latte ricco lo potranno avere e potranno pretendere dal fornitore la garanzia di un tenore elevato di principî nutritivi, e come sanzione di questa esigenza pagheranno il latte ad un prezzo che sia in funzione della sua composizione.

È il principio della gradazione applicato al latte, come si usa pel vino. Così si potrà avere maggior sicurezza di avere latti genuini. Perchè non dobbiamo dissimularci che l'attuale sistema di richiedere per i latti un minimo di composizione, aiuta involontariamente la frode e la trasforma come bene si espresse il prof. Chassevant di Bruxelles in una industria scientifica.

Se non che dal complesso di queste mie ricerche sul latte mi è emerso un fatto di grande portata pratica, e che forma oggetto vivo di studio da parte mia ed è che abbiamo un elemento nel latte che si mantiene costante, non influenzato a nessuna delle circostanze che influiscono la secrezione lattea, ed è la costanza della *somma dei componenti solubili del latte.* Essa oscilla entro limiti strettissimi nei latti naturali, e un'aggiunta di acqua anche del 5 %, determina un abbassamento sensibilissimo.

Posso fin d'ora preconizzare che la mia costante dovrà costituire il più importante dei criteri per il giudizio della genuinità dei latti e servirà a limitare in misura assai larga la fraudolenta pratica sopra lamentata di vendere latte titolato che col sistema del minimo di composizione è pur troppo legalizzata. Questa costante sarà oggetto di una mia speciale e prossima comunicazione.

SULL'IMPIEGO DEL MINERALE DI SOLFO PER LA PREPARAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO.

Relazione del prof. G. Gianoli
presentata nella seduta del 21 marzo 1908.

Sotto l'incubo della concorrenza del solfo della Luisiana e collo spauracchio di quello invenduto che si accumula sempre più per i favori che il Governo ha concesso all'industria mineraria siciliana, non deve recare meraviglia se sono state accolte con grande entusiasmo le proposte che mirano a rimuovere le preoccupazioni di coloro che credono minacciate le finanze dello Stato.

Assai vivo è stato, infatti, l'interesse che hanno destato nei circoli politici le proposte per creare un nuovo mercato ai minerali grezzi, destinandoli direttamente alla preparazione dell'acido solforico in sostituzione delle piriti.

Trattandosi di un problema che interessa la più importante delle industrie minerarie italiane, la Presidenza della Società Chimica di Milano ne fece oggetto di studio ed ha interpellato alcuni fra i più cospicui industriali e tecnici della regione intorno alla possibilità economica di realizzare questa proposta, tenendo conto delle attuali condizioni del mercato. Ecco quali furono i risultati dell'inchiesta fatta:

L'impronta di novità che è stata data a siffatta applicazione ha fatto credere a S. E. il Ministro di Agricoltura, Industria e Commercio che prima d'ora non fosse stato tentato lo sfruttamento diretto dei minerali di solfo e che occorressero delle esperienze per risolvere alcune difficoltà. Il materiale per queste prove è stato concesso ed in questi giorni è apparsa la relazione del prof. Oddo [1], il quale conchiude:

" 1° Che il minerale di solfo si può convenientemente impiegare per la preparazione dell'acido solforico, sia col metodo delle camere, sia con quello di contatto, in generale per la produzione dell'anidride solforosa.

Rispetto all'uso delle piriti, esso presenta i vantaggi di fornire una corrente di questo gas molto più pura e più concen-

---

[1] *Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio*, 1908, fascicolo 3°, pag. 361.

trata, permettere una grandissima semplificazione degli impianti attuali, forte economia di mano d'opera, maggiore durata degli impianti medesimi, purezza di prodotti, ecc.; vantaggi che si potevano ottenere finora soltanto col solfo, a prezzo molto più caro. Rispetto al solfo, poi, offre un più regolare processo di combustione e corrente di gas assai calda da permettere ancora il funzionamento della torre di Glover; oltre un residuo di ceneri utilizzabili in molti modi.

2° La perdita di solfo che si ha nell'impiegarlo è molto limitata ed inferiore di gran lunga a quella delle piriti. È dovuta esclusivamente a decomposizione di un po' del carbonato di calcio contenuto nella ganga; decomposizione che si può evitare coi sistemi moderni di forno proposti dall'autore, nei quali il pavimento del piano di combustione è raffreddato da una corrente d'aria, ed è molto più alto dei soliti per evitare l'azione di riverbero della fiamma.

3° Per tutti questi vantaggi, l'unità di solfo del minerale di Sicilia si può considerare dal valore industriale di una volta e mezza quello delle piriti. „

Circa queste conclusioni, alcuni industriali hanno fatto osservare che essi non possono considerare come nuova l'applicazione diretta del minerale, sapendo che prima del 1880 parecchie fabbriche di acido solforico impiegavano già lo sterro in luogo del solfo con un tenore variabile dal 40 al 70 %.

Nello stabilimento Curletti di Milano, trent'anni or sono lo si è abbruciato per parecchio tempo e non è molto che gli apparecchi della ditta Carlo Erba a Dergano e di Marinoni a Este non erano alimentati diversamente. Da quanto è stato riferito, la fabbrica di allume di Civitavecchia non avrebbe smesso di valersi del minerale, mentre il graduale abbandono di questo nelle fabbriche del Nord devesi attribuire unicamente al minor prezzo a cui vengono offerte le piriti.

All'impiego di questo minerale il relatore rimprovera parecchi inconvenienti che giustificherebbero il ritorno al solfo. Accenna sommariamente alle difficoltà che si incontrano colle piriti per depurare i gas dall'arsenico e dal polviscolo che trascinano, quando si ricorre al processo per contatto ed alle costose disposizioni che si rendono necessarie.

Ma a questo riguardo ci si fa notare che ciò vale per l'impianto di Torre dei Passeri, fatto secondo le indicazioni di Knietsch, mentre altrettanto semplici sono quelle di Schröder-Grillo e di altri inventori.

Non essendo stata fatta la determinazione del polviscolo

trascinato dai gas ottenuti col minerale di solfo, rimane perciò da chiarire se realmente si raggiungono i vantaggi preconizzati.

I pratici non ascrivono grande importanza alla concentrazione del gas solforoso che, secondo il relatore, permetterebbe di assegnare agli apparecchi dimensioni notevolmente minori, perchè nel processo catalitico si è trovato utile di eccedere nelle proporzioni d'aria fino a scendere a 4 $^1/_2$ $^0/_0$ di SO_2 e d'altra parte nelle camere di piombo si può far variare la produzione da 3 a 9 kg. di acido per mc. e per 24 ore, aumentando la quantità di vapori nitrosi in circolazione, sicchè la maggiore o minore concentrazione in SO_2 può essere largamente compensata col far variare la velocità dei gas.

Considerando la qualità dell'acido che si produrrebbe, dal punto di vista delle applicazioni, devesi riconoscere che col minerale di solfo sarebbe maggiore la purezza, ma ciò interessa soltanto 6, o 7 $^0/_0$ della produzione totale, essendo noto che per la preparazione dei perfosfati la presenza di traccie di arsenico, selenio, zinco e ferro non ha alcuna conseguenza.

Le preoccupazioni per le ceneri delle piriti non sarebbero del tutto evitate neppure col minerale di solfo, quando si considera che il loro peso rispettivo riferito a 100 parti di solfo si limita a 155 colle piriti e diventa 203 col minerale di solfo al 30 $^0/_0$. E poichè il peso specifico del residuo di ques'ultimo è minore di metà di quello delle piriti, non si comprende come si possa conseguire l'asserita economia di mano d'opera dovendo trasportare un volume tanto maggiore. Le ceneri di piriti, che anche da noi in molte località si vendono alle ferriere a L. 2-3 alla tonnellata, non hanno l'aspetto di un'immondizia come si vuol far credere ed, essendo intrise di solfato ferrico, costituiscono un disinfettante di primo ordine ([1]).

L'affermazione che gli apparecchi per la fabbricazione dell'acido solforico offrono una durata tre volte maggiore quando si impiega il solfo era radicata 35 anni or sono, allorchè esistevano le incertezze per l'adozione delle piriti. Ma l'esperienza ha dimostrato che le corrosioni delle pareti di piombo sono specialmente dovute all'impiego male accorto dei vapori nitrosi e che, per la inabilità di chi conduce l'apparecchio, non sono infrequenti i casi di logorio delle pareti dopo pochi mesi di funzio-

---

([1]) La presenza di quantità notevoli di solfato di calce nei residui del minerale di solfo esclude la possibilità di utilizzarli per la fabbricazione di cemento, non essendo tollerato che il 3 $^0/_0$.

namento anche quando i gas provengono dal solfo, mentre è noto che funzionano tuttora apparecchi dopo vent'anni di regime colle piriti.

In punto alla regolarità di combustione, che sarebbe un pregio del minerale di solfo, l'avviso dei tecnici discorda affatto da quello del prof. Oddo, poichè l'esperienza ha mostrato che se il solfo si introduce nel forno caldo, distilla e può otturare la torre di Glover e, se la temperatura è bassa, l'aria non arriva ad abbruciare completamente il solfo quando la parte minerale è in uno strato alquanto alto e accade che si spegne se non viene rimescolata. In ogni caso lo sviluppo dell'acido solforoso non si potrebbe regolare facilmente e rendere graduale, come accade distribuendo la pirite su parecchi piani od abbruciando del solfo fuso in una bacinella.

Fra gli inconvenienti attribuiti alle piriti, il relatore accenna all'acido che rimarrebbe nel deposito delle camere che servono a trattenere il polviscolo, ma che finora nessuno ha lamentato, nè saprebbesi come vi si possa trattenere dell'acido nei condotti, mantenendosi questi a temperatura superiore a 400°-500° C.

La perdita di solfo che rimane nelle ceneri si limiterebbe, secondo le esperienze fatte, a 1,53 % del minerale al 31,75 %, quando la combustione si opera nei forni Maletra, ma, se si riferisce a 100 parti di solfo, come di consueto, la perdita raggiunge 4,80 %, che non è inferiore a quella che si ha ordinariamente colle piriti. E se si considera la facilità colla quale la temperatura dei forni può raggiungere 600° C. — limite al quale la tensione di dissociazione del $CO_3\,Ca$ incomincia a essere sensibile — non è infondato il sospetto che nell'esercizio industriale e principalmente quando l'aria è satura di umidità non sia facile impedire la formazione del solfato di calcio.

Il prof. Oddo lamenta a ragione che non si hanno dati precisi sul contenuto di solfo dei minerali, e afferma che, contrariamente a quanto si è creduto fino ad ora, la ricchezza media raggiungerebbe 30 % e potrebbe essere superiore [1]. Essendo i dati sul contenuto di solfo dedotti per via indiretta, si rende necessaria la esatta determinazione del contenuto di solfo in tutti i centri minerari ed è perciò che innanzi di proclamare la

[1] Le difficoltà incontrate dal prof. Oddo nel ridurre a peso costante il solfo estratto col solfuro di carbonio si evitano in grande parte quando si fa essiccare il minerale da analizzare e quando il solvente è anidro. S'intende a condizione che non vi siano presenti materie bituminose.

possibilità di sostenere la concorrenza colla pirite converrà attendere i risultati dei controlli diretti, essendo indispensabile, in ogni caso, la garanzia del titolo della merce che si vende.

Nelle esperienze eseguite nel R. Polverificio di Fontana Liri per stabilire le condizioni nelle quali si deve abbruciare il minerale di solfo, il relatore ha osservato che dopo di avere soggiornato 4 ore su un solo piano si era esaurito completamente e che perciò si possono sopprimere i piani superiori e le relative manovre, precisamente come si praticava nei forni antichi per lo sterro, che erano formati di una bacinella di ghisa con canali esterni per la circolazione dell'aria. Come era da attendersi, per non provocare la distillazione del solfo si è reso necessario di caricare il minerale sul terzo piano anzichè sul primo, lasciando vuoti i due più alti e nei tentativi fatti per determinare la entità delle cariche si trovò conveniente di limitarla a 60 kg. per ogni mezz'ora e cioè per 8 forni quintali 9,14 di solfo nelle 24 ore, mentre d'ordinario ed a seconda del regime più o meno intensivo se ne abbrucerebbero quintali 24 a 32, corrispondenti a quintali 48 a 64 sotto forma di pirite. Da ciò appare che, volendo raggiungere questa produzione, si renderebbe necessario di triplicare il numero dei forni Maletra.

Ma in luogo di modificare questi forni, sembra debba essere più razionale di ritornare alla forma antica dei forni a solfo, costruendo platee di ghisa raffreddate esternamente da una corrente d'aria.

Il relatore esprime la sua grande ammirazione per l'ordine che regna nella fabbrica di acido solforico del R. Polverificio Militare di Liri e invita gli industriali a mandare colà i loro tecnici per farsi un concetto esatto del grado di pulitezza e precisione di cui sono suscettibili le fabbriche di questo prodotto. Giudicando, però, dal personale che vi è addetto per una produzione tanto esigua, si deve arguire che l'acido costerà il doppio dell'ordinario ed i documenti analitici che figurano nella relazione provano all'evidenza che l'apparecchio funzionava pessimamente e che la combustione del solfo era tutt'altro che regolare. Nessun tecnico può concepire che il contenuto d'ossigeno nei gas d'uscita possa variare da 4 a 14,8 % senza enorme perdita di vapori nitrosi e che da un eccesso di aria di 23,5 % si possa passare immediatamente a 246 %. Anormale è del pari la oscillazione dei contenuti di $N_2 O_3$ nell'acido che circola sulla torre di Gay-Lussac, raggiungendo il 50 %.

Siccome la somma dell'ossigeno e dell'acido solforoso contenuti in 100 parti in volume dei gas provenienti dai forni non

corrisponde a 20,8 %, come si era in diritto di attendere dal fatto che non si forma acido solforico, si può con sicurezza affermare che le analisi fatte coll'apparecchio di Orsat sono destituite di valore.

La ricchezza in acido solforoso dei gas prodotti dalla combustione del minerale, che avrebbe dovuto essere 10-11 %, si è ridotta durante il periodo delle prove a 6,2 %, tenendo conto dell'acido carbonico che vi era commisto e che non fu determinato, sicchè, se si dovessero considerare esatte le determinazioni eseguite, vi sarebbe completa contraddizione fra le premesse e il risultato industriale.

Ammessi i vantaggi attribuiti al minerale di solfo, era da attendersi che il rendimento in acido avrebbe dovuto essere elevato, ma anche su questo punto il risultato delle prove è stato inferiore a quello che si ha colle piriti, poichè la perdita raggiunse 10 % ed eccede quella dovuta agli errori di osservazione. In ogni caso è da deplorarsi che il bilancio dell'acido prodotto non sia stato controllato mediante la determinazione dell'acidità del gas d'uscita dalla torre di Gay-Lussac.

Siccome uno degli inconvenienti più gravi che si presentano nell'impiego del minerale di solfo risiede nella eventuale decomposizione del carbonato calcare contenuto nella ganga e nella sua trasformazione in solfato di calcio, il prof. Oddo propone di modificare il forno Maletra, spostando i piani e disponendo in quello mediano la circolazione d'aria. A questo riguardo si devono notare due inconvenienti: 1° la difficoltà di mantenere lutati ed a perfetta tenuta i pezzi di materiale refrattario; 2° la debole sua conduttività per il calore e perciò la sua poca efficacia refrigerante. D'altra parte nessun costruttore potrebbe comprendere che si debbano mantenere i piani superiori del forno Maletra e Herreshoff per completare la combustione, come viene asserito, quando i gas devono percorrere le ampie camere per la deposizione del polviscolo. Volendo ricorrere ai forni meccanici, sarebbe irrazionale di conservare tutta la parte superiore del forno Herreshoff col costoso rivestimento in ferro e col tratto dell'albero che gira senza bracci, come è stato tratteggiato nella tavola ammessa alla relazione.

Ammesso che nei riguardi tecnici non esistesse alcun dubbio sulla possibilità di utilizzare il minerale di solfo, che il sindacato potesse garantire il titolo di questo e che nessuna impor-

tante innovazione si rendesse necessaria nei forni attualmente impiegati, rimarrebbe sempre da risolvere il problema economico, che logicamente avrebbe dovuto essere discusso dai negozianti e dagli industriali innanzi di occuparsi delle difficoltà tecniche.

Nei riguardi finanziari la soluzione sarebbe facile ove gli industriali potessero accogliere la proposta di pagare la unità di solfo contenuto nel minerale una volta e mezza quella della pirite (1). Questo soprаprezzo dovrebbe trovare giustificazione nei vantaggi che il materiale presenta, ancorchè sgraziatamente le prove di Fontana Liri l'abbiano su molti punti smentito e cioè sulla ricchezza del gas in acido solforoso, sulla perdita di solfo nella cenere, sul rendimento in acido e sul peso dei residui.

Non è difficile calcolare che sul terreno della convenienza il premio proposto di centesimi 25 per unità di solfo sarebbe ammissibile solo nel caso in cui le camere di piombo si dovessero rinnovare ogni due anni, poichè tale eventualità farebbe elevare il costo complessivo dell'acido solforico nella stessa misura del valore del piombo occorrente alla costruzione dell'apparecchio.

Infatti, ammesso che le camere abbiano la cubatura di 3000 mc. e che siano occorsi 1300 quintali di piombo, l'ammontare di questo posto in opera sarà di L. 65.000, e, se l'apparecchio produce 65.000 quintali di acido solforico a 50° Bé, il maggior costo per l'aumento concesso al solfo eguaglierà la stessa somma, essendo $= 65.000 \times 2 \times 0{,}5$.

È inutile aggiungere che l'aggravio non potrebbe essere sopportato neppure dai perfosfati, che rappresentano il veicolo più grande dell'acido solforico e che sarebbero colpiti di L. 3 alla tonnellata, sicchè la realizzazione del prezzo vagheggiato nelle sfere governative non è consentita dalle condizioni in cui si svolge l'industria chimica.

Se il Sindacato del solfo siciliano e il Governo che lo sorregge vorranno creare un nuovo mercato, non potranno sottrarsi alla legge della concorrenza, la quale si farà indubbiamente sentire in misura ancora maggiore appena che i proprietari delle miniere di pirite si vedranno minacciati. Alle cave enumerate nella relazione si dovranno aggiungere quelle del

(1) Il maggior prezzo che si vorrebbe esigere dai fabbricanti farebbe aumentare il costo dell'acido solforico di L. 5 alla tonnellata, cioè del 20 % rispetto a quello ottenuto dalle piriti.

Monte Beth (Pinerolo), Libiola (Sestri Levante), Gavorrano, Schiantapetti e Valle Buia (Grosseto), che per la loro vicinanza ai centri di consumo si trovano in condizioni di lottare vittoriosamente.

La impossibilità di fronteggiare il mercato attuale e gli eventuali ribassi, nella misura che si ebbero già durante la guerra che le Compagnie spagnuole si mossero a vicenda per la vendita delle piriti, emerge ad evidenza dai documenti che il Governo ha raccolti. Se il minerale contiene 30 % di solfo (il Sindacato non credeva di poter garantire che 15-25 %) ed il costo medio per unità del solfo della pirite franco bordo Genova è di cent 45, il ricavo per tonnellata di minerale di solfo sarebbe 30 $\times$ 0,45 = L. 13,50, ma di fronte a questa somma si avrebbero le spese seguenti:

costo di escavazione	L.	5,10
un quinto dovuto al proprietario della miniera	„	1,02
trasporto dalla miniera al porto d'imbarco (colla tariffa ridotta)	„	4,32
carico e scarico	„	1,—
nolo per il trasporto a Genova	„	5,—
	L.	16,44

La differenza di L. 16,44 — 13,50 = 2,94 esprime la perdita che il coltivatore della miniera incontrerebbe per tonnellata, senza compenso per il capitale investito e senza le provvigioni, i cali, ecc., per portare il minerale sul luogo di consumo.

Se poi lo stesso cômputo si fa tenendo conto che il prezzo del solfo nella pirite può scendere a centesimi 33 per unità, come già accadde pochi anni or sono e cioè se il ricavo lordo per ogni tonnellata di minerale di solfo si limitasse a L. 9,90 e si ammettesse che il prezzo attuale di vendita del minerale greggio fosse di L. 11,33 sul luogo di produzione, la perdita per colui che assume l'impresa raggiungerebbe L. 11,75 per tonnellata, ammettendo che le spese non superino quelle che figurano nella relazione del prof. Oddo. Per le fabbriche di acido solforico del Continente il confronto riesce ancor più sfavorevole al minerale di solfo al 30 % per le spese di trasporto verso l'interno, in relazione al titolo rispettivo, poichè riferendole alla unità aumenterebbero del 60 %.

Concludendo, si può affermare che la possibilità tecnica di utilizzare il minerale di solfo in sostituzione delle piriti era stata accertata prima d'ora e che, nei riguardi economici, è assai dubbio che tale utilizzazione, nelle attuali condizioni del mercato, sia realizzabile per le fabbriche che si trovano lungi dalle miniere, quando i minerali non contengono 50 °/₀ di solfo e ammenochè, coll'applicazione dei mezzi più moderni di escavazione e con tariffe ferroviarie più miti, non si possano ridurre ulteriormente le spese di trasporto.

DOSAMENTO DEL TORIO NELLE SABBIE MONAZITICHE.

Nota di **Vincenzo Borelli**

presentata nella seduta del 25 aprile 1908.

La monazite è un fosfato degli elementi del gruppo della cerite — (Ce, La, Nd, Pr) PO_4 —; accanto a queste terre sono però sempre contenute quantità più o meno considerevoli di torio. Essa è abbastanza diffusa in natura nelle sabbie alluvionali e da queste viene estratta mediante processi di lavaggio che ricordano quelli adoperati per la purificazione meccanica delle sabbie aurifere. Si ottengono così delle sabbie monazitiche, di composizione mineralogica e chimica molto complessa, le quali costituiscono oggidì la materia prima esclusiva per l'estrazione del torio necessario all'industria delle reticelle ad incandescenza.

Il dosamento del torio nelle sabbie monazitiche ha quindi una grande importanza pratica.

Tutti i metodi finora proposti (tralasciando naturalmente quelli inaccettabili pei cattivi risultati che danno) constano essenzialmente di cinque operazioni: 1° disgregazione del minerale; 2° dissoluzione del prodotto della reazione; 3° precipitazioni delle terre rare allo stato di ossalati; 4° trasformazione degli ossalati in nitrati; 5° separazione del torio dagli altri elementi.

Glaser [1], Floyd I. Metzger [2] ed A. C. Neish [3] disgregano la monazite scaldandola a lungo con dell'acido solforico concen-

---

(1) *Chem. Zeitg.*, 1896, pag. 612.
(2) *J. Am. Ch. Soc.*, pag. 24 (1901); *C. Centralbl.*, II, pag. 1391 (1902).
(3) *J. Am. Ch. Soc.*, **26**, pag. 780; *C. Centralbl.*, II, pag. 848 (1904).

trato; E. Benz (1) invece la fonde con fluoruro sodico e pirosolfato potassico.

Vari sono i metodi consigliati per la trasformazione degli ossalati in nitrati e più svariati ancora quelli proposti per isolare il torio. Hintz e Weber (2) fondarono il loro metodo di separazione sulla reazione tra iposolfito e sali di torio, la quale, scoperta da Chydenius molti anni innanzi (3), era già stata utilizzata da Hermann (4), da Bunsen (5) e da Penfield (6). Metzger scoperse che l'acido fumarico precipita quantitativamente il torio dalle soluzioni dei suoi sali in alcole acquoso (mentre gli altri metalli — ad eccezione dello zirconio, dell'erbio, dell'argento e del mercurio — non dànno precipitato in queste condizioni) e su questa reazione fondò un nuovo metodo di separazione del torio. Benz studiò con somma cura la reazione tra perossido d'idrogeno e sali di torio, scoperta contemporaneamente da Cleve (7) e da Lecoq de Boisbaudran (8), e già adoperata da Wyrouboff e Verneuil (9) per la preparazione di sali di torio puri; dalle sue ricerche risultò che l'acqua ossigenata è uno degli agenti chimici più raccomandabili per la separazione del torio dagli elementi che ordinariamente lo accompagnano. Due anni dopo A. C. Neish proponeva l'acido m-nitrobenzonico, ottimo agente chimico per raggiungere questo stesso scopo.

Il ciclo delle varie operazioni, necessarie per compiere una analisi, richiede, nel metodo Benz, da due a tre giorni, nel metodo Neish, non meno di quattro giorni; sotto questo punto di vista il primo metodo sarebbe perciò di gran lunga preferibile al secondo. D'altra parte però il metodo Neish ha sull'altro non lievi vantaggi, principalmente per ciò che concerne la disgregazione: alcuni inconvenienti del processo analitico, quale è dato dal Benz, verranno inoltre messi in rilievo nelle pagine seguenti.

Nel corso di alcune ricerche intorno alla separazione delle terre rare della monazite ebbi occasione non solo di sottoporre ad un largo controllo i metodi analitici finora proposti, ma anche di portarvi non poche migliorie.

---

(1) *Z. f. angew. Ch.*, 1902, pag. 297; Treadwell, *Trattato di chimica anal.* trad. da A. Miolati, vol. II, pag. 402.
(2) *Z. f. anal. Ch.*, 1907, pag. 27.
(3) *Pogg. Ann.*, **119**, pag. 45 (1863).
(4) *J. prakt. Ch.*, **93**, pag. 107.
(5) *Pogg. Ann.*, **155**, pag. 366.
(6) *Sill. Am. J.*, **25**, pag. 459 (1883).
(7) *Bull. Chim.*, pag. 453 (1885); *Ber.*, **18**, pag. 318 (1885).
(8) *C. r.*, **100**, pag. 605; *C. Centralbl.*, **16**, 3, pag. 244 (1885).
(9) *Bull. chim.* [3], **17**, pag. 679 (1898).

Siccome queste permettono di ottenere risultati ottimi, con una maggior semplicità di mezzi e con un non lieve risparmio di tempo, credo opportuno, data l'importanza tecnica della questione, riferire i risultati de' miei studi.

PARTE SPERIMENTALE.

La sabbia monazitica che venne adoperata per le ricerche seguenti venne prelevata dal prodotto della macinazione di due grandi partite di monazite comprate sul mercato d'Amburgo e di provenienza, credo, americana.

I. — Disgregazione della sabbia monazitica.

Secondo Benz (loco citato) la disgregazione di una sabbia monazitica è completa quando questa venga fusa con un peso uguale di fluoruro sodico ed un peso 20 volte maggiore di pirosolfato potassico; in tre esperienze successive effettuate con questo metodo egli ottenne come residuo 7,36, 6,84, 6,18 °/₀ del peso della monazite adoperata e trovò inoltre che questo residuo non conteneva più torio.

Nelle prime due analisi effettuate sulla mia monazite, seguendo questo metodo di disgregazione, ebbi un residuo non voluminoso, ma discretamente pesante (il peso specifico della monazite è compreso tra 4,9 e 5,25) ed in soluzione trovai una quantità di torio molto minore di quella che dovevo aspettarmi in base al contenuto di ThO_2 dichiarato pel minerale dai certificati di analisi che lo accompagnavano. Rinnovando le esperienze, potei constatare che realmente la mia monazite resisteva assai all'attacco con fluoruro e pirosolfato e che occorreva ripetere varie volte il trattamento, acciocchè la disgregazione fosse completa. La cosa d'altronde non deve stupire, poichè già vari chimici (e tra questi merita d'esser ricordato il Drossbach) avevano fatto notare come le sabbie monazitiche, a seconda della loro provenienza e della loro composizione mineralogica, offrono agli agenti disgreganti una resistenza variabile entro limiti assai estesi. Anzi, in base a questa osservazione, molti industriali non si limitano, prima dell'acquisto del minerale, a determinare la percentuale di ThO_2, ma fanno anche una prova di disgregazione un po' in grande a fine di vedere se la monazite è facilmente disgregabile o no, poichè, quanto più difficile ne è l'attacco, tanto maggiori divengono le spese di lavorazione.

Nella tabella I sono citati i risultati di due disgregazioni effettuate sulla sabbia monazitica seguendo esattamente le condizioni sperimentali consigliate dal Benz.

TABELLA I.

Analisi	Peso della sabbia monozitica adoperata	Peso del residuo ottonuto	Percentuale di minerale indisciolto	Durata complessiva dell'attacco
1ª	Gr. 1,6838	Gr. 0,9362	Gr. 55,60	Ore 3
2ª	„ 0,5271	„ 0,2801	„ 53,14	„ 2 1/2

La percentuale di minerale che non va in soluzione dopo una fusione con fluoruro e pirosolfato è adunque assai notevole. Neanche due fusioni consecutive bastarono per l'attacco completo della mia monazite; infatti il residuo della seconda analisi (gr. 0,2801) sottoposto ad una nuova fusione diede gr. 0,2301 di residuo, corrispondenti al 43,66 % del peso del minerale primitivo. La cosa non avrebbe alcuna importanza dal lato pratico se la prima fusione bastasse a portare in soluzione tutto il torio contenuto nel minerale. Ciò è invece ben lungi dal realizzarsi: infatti il residuo rimasto dopo la prima fusione nella seconda analisi (gr. 0,2801) conteneva ancora il 47,5 % del torio totale.

Nel caso speciale della monazite adoperata per queste ricerche il fluoruro sodico non esercitava alcuna azione favorevole sulla disgregazione; ciò risulta in modo evidente dalle esperienze riassunte nella tabella II, esperienze in cui le successive fusioni vennero sempre effettuate con un peso di pirosolfato potassico circa 20 volte maggiore del peso del minerale (in assenza di NaF).

TABELLA II.

Peso della sabbia monazitica = gr. 1,8014	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto	Durata dell'attacco
Dopo la 1ª fusione	0,9161	50,86	Ore 3
„ 2ª „	0,2196	12,19	„ 3
„ 3ª „	0,1308	7,26	„ 2
„ 4ª „	0,1072	5,95	„ 1 1/2

I risultati non sono migliori neanche sostituendo il bisolfato potassico al pirosolfato. Le esperienze contenute nella tabella III vennero effettuate fondendo il minerale con un peso uguale di fluoruro sodico e un peso 20 volte maggiore di bisolfato potassico.

TABELLA III.

Peso della sabbia monazitica = gr. 0,5445	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto	Durata dell'attacco
Dopo la 1ª fusione	0,2713	49,82	Ore 2 ½
" 2ª "	0,1536	28,87	" 2

Il residuo rimasto dopo la seconda fusione conteneva ancora gr. 0,0047 di ThO_2, cioè il 19,53 % della quantità totale.

Visti i cattivi risultati che si ottenevano adoperando i precedenti agenti disgreganti, si ricorse all'acido solforico: i risultati di due esperienze sono contenuti nella tabella IV.

TABELLA IV.

Esperienza	Grammi di sabbia monazitica adoperati	1ª disgregazione				2ª disgregazione			
		cmc. di H_2SO_4 conc.	Durata dell'attacco	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto	cmc. di H_2SO_4 conc.	Durata dell'attacco	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto
			Ore	Gr.			Ore	Gr.	
1ª	1,9234	5	5	0,1895	9,85	2,5	3	0,1525	7,93
2ª	1,8283	5	4	0,1625	8,89	3	2	0,1354	7,41

La sabbia monazitica, pesata entro un crogiolo di platino, venne ricoperta con l'acido solforico conc. (d. = 1,84); si scaldò quindi gradatamente l'acido ad una temperatura prossima a quella di ebollizione, in guisa da avere uno sviluppo moderato di fumi. L'operazione va ottimamente adottando il dispositivo del doppio crogiolo. Quando lo sviluppo di fumi accennava a cessare, si lasciò raffreddare e si sciolse in acqua acidulata il prodotto della reazione. Il residuo insolubile venne raccolto, calcinato e pesato; quindi sottoposto ad un nuovo trattamento con acido solforico. Esso non conteneva più torio.

Ancora più profonda — e quindi più sicura — è la disgregazione, se all'azione dell'acido solforico si accoppia quella dell'acido fluoridrico. Nella tabella V sono riferiti i risultati di alcune esperienze che vennero compiute in modo analogo alle precedenti; in un crogiuolo di platino si ricopriva la monazite (o il residuo della disgregazione anteriore) con dell'acido solforico, vi si aggiungeva un volume press'a poco uguale di acido fluoridrico e si scaldava in doppio crogiuolo con una fiamma la quale, piccolissima in principio, veniva gradatamente aumentata in modo da evaporare tranquillamente l'acido fluoridrico prima e l'acido solforico di poi.

TABELLA V.

Esperienza	Grammi di sabbia monazitica adoperati	1ª disgregazione				2ª disgregazione				3ª disgregazione			
		cmc. di H_2SO_4 conc.	Durata dell'attacco	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto	cmc. di H_2SO_4 conc.	Durata dell'attacco	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto	cmc. di H_2SO_4 conc.	Durata dell'attacco	Peso del residuo	Percentuale di minerale indisciolto
			ore	Gr.			ore	Gr.			ore	Gr.	
1ª	1,5970	5	5	0,0903	5,65	4	4	0,0492	3,08	4	3	0,0270	1,69
2ª	1,8267	5	6	0,1197	6,56	3	3	0,0524	2,87	2	2	0,0462	2,53
3ª	1,8299	4	6	0,1397	7,63	2	2	0,0518	2,83	—	—	—	—
4ª	1,9058	5	6	0,0866	4,54	—	—	—	—	—	—	—	—

In tutte queste esperienze l'analisi del residuo dimostrò che tutto il torio era passato in soluzione già dopo un solo trattamento con acido solforico ed acido fluoridrico.

Dalle precedenti esperienze risulta che la sabbia monazitica adoperata (costituita, come già si disse, dalla mescolanza di due minerali di diversa provenienza) viene disgregata molto più facilmente e più profondamente dall'acido solforico (in presenza o in assenza di acido fluoridrico) che non dal pirosolfato o dal bisolfato potassico (in presenza o in assenza di fluoruro sodico).

Sarebbe imprudente voler generalizzare troppo, poichè la composizione delle sabbie monazitiche e la loro resistenza alla disgregazione varia in limiti estesi. Se però si pensa che dalle esperienze di F. Metzger e di A. C. Neish (quest'ultimo esperimentò su tre sabbie monazitiche del Brasile e su due della Carolina) risultò che la disgregazione con acido solforico era completa se prolungata sufficientemente a lungo non si può più

restare dubbiosi circa l'agente chimico al quale conviene dare la preferenza nella disgregazione. Adoperando l'acido solforico (meglio se mescolato con acido fluoridrico) si hanno infatti i seguenti vantaggi: 1° assenza di ogni deterioramento dei crogioli di platino (le fusioni del minerale con pirosolfato e fluoruro provocano invece sempre delle diminuzioni di peso: dopo 17 fusioni il peso del crogiolo era diminuito di gr. 0,0614); 2° possibilità di sciogliere rapidamente nell'acqua i prodotti della disgregazione; 3° assenza di sostanze estranee (solfati alcalini) nella soluzione, cosa questa di non lieve importanza, come si vedrà tra breve; 4° possibilità di impiegare, senza inconvenienti, delle quantità grandi quanto si vuole di minerale per l'analisi, il che è assolutamente necessario quando la percentuale di torio è in esso assai piccola.

II. — **Dissoluzione del prodotto della disgregazione.**

In questa operazione sono del tutto superflue le precauzioni consigliate da Metzger e da Neish. Molto più rapido e sicuro è togliere dal crogiolo, mediante una spatola, la massa disgregata, spappolarla in alcuni cmc. di acido cloridrico di media concentrazione, diluire con circa 50 cmc. d'acqua, agitare e decantare su filtro la soluzione dopo alcuni minuti di riposo. Va così in soluzione la maggior parte delle terre rare. Il residuo viene fatto digerire a bagnomaria con acido cloridrico conc. e dopo diluizione si filtra; ripetendo due o tre volte questa operazione, tutte le terre rare passano in soluzione e non resta che una piccola quantità di residuo sabbioso.

III. — **Precipitazione degli ossalati delle terre rare.**

Per questa operazione sono ottime le norme date dal Benz. La soluzione, che dev'essere perfettamente limpida dopo la neutralizzazione parziale dell'acido libero, viene trattata con ossalato ammonico: le prime porzioni di questo reagiscono con l'acido cloridrico, presente in eccesso, formando acido ossalico, e solo quando l'acidità del liquido è scesa sotto un certo limite, comincia la separazione del precipitato di ossalati. Questo è tanto più cristallino e pesante (e perciò facilmente lavabile e filtrabile) quanto minore è la quantità di sostanze estranee contenute nella soluzione; perciò appunto è preferibile un liquido esente

da solfato potassico e contenente una quantità non troppo considerevole di cloruro ammonico. Sciogliendo il prodotto della disgregazione, conviene adunque non esagerare nell'impiego dell'acido cloridrico.

La lavatura del precipitato dev'esser fatta non con acqua pura, poichè il liquido passerebbe leggermente torbido in fine, ma con la soluzione diluita di un elettrolita, ad esempio acido ossalico o nitrato ammonico.

IV. — Trasformazione degli ossalati in nitrati.

Questa è forse, tra le varie operazioni che si susseguono nel ciclo analitico, quella che richiede il maggior tempo; essa esige infatti all'incirca un giorno, tanto seguendo il metodo Benz quanto quelli Metzger e Neish. Venne perciò studiata accuratamente, tanto sull'acido ossalico quanto sugli ossalati delle terre rare, l'azione dei vari ossidanti, tenendo conto principalmente del tempo occorrente per l'ossidazione.

a — Ossidazione dell'acido ossalico.

Si disciolsero in acqua 50 gr. di acido ossalico cristallizzato purissimo, si diluì ad 1 litro e si prelevarono poi delle aliquote di questa soluzione per studiare l'azione dei vari ossidanti.

Permanganato potassico. — Esso, com'è noto, ossida a caldo immediatamente l'acido ossalico; sotto questo punto di vista è quindi l'ossidante più comodo. Una soluzione di nitrato manganoso e di nitrato ammonico, avente reazione neutra alle carte di tornasole, non dà con il perossido d'idrogeno alcun precipitato.

Acido nitrico. — A 20 cmc. della soluzione di acido ossalico si aggiunsero 20 cmc. di acido nitrico conc. (d. = 1,40) e si svaporò a secco a bagnomaria in capsula di porcellana (ore 3 circa): il residuo pesava gr. 0,47.

Acqua regia. — 20 cmc. della soluzione svaporati a secco con 20 cmc. di acido nitrico conc. e 40 cmc. di acido cloridrico conc. (d = 1,19) — quest'ultimo fu aggiunto in due riprese — diedero (ore 5 circa) un residuo pesante gr. 0,60. L'aggiunta di acido cloridrico alla soluzione nitrica è dunque non solo inutile, ma addirittura dannosa.

Bromo in soluzione acida. — Si aggiunsero 20 cmc. di acido nitrico conc. ai 20 cmc. di soluzione di $H_2C_2O_4$, si scaldò a bagnomaria e si trattò poi successivamente con delle piccole porzioni

di bromo (mantenendo sempre, mediante aggiunte d'acqua, a 40-50 cmc. il volume della soluzione) fino a che l'ossidazione dell'acido ossalico fu completa. Si dovette a tal fine scaldare per un intero giorno ed adoperare circa 5 cmc. di bromo: questo venne aggiunto in dieci riprese.

Perossido d'idrogeno. — 20 cmc. della soluzione di acido ossalico diluiti con 50 cmc. d'acqua e svaporati, dopo aggiunta di 3,5 cmc. di perhydrol Merck (gr. 1,25 di H_2O_2), non lasciarono residuo.

10 cmc. della soluzione stessa vennero successivamente trattati con piccole porzioni di una soluzione al 3 % di H_2O_2 e svaporati sul bagno d'acqua; dopo l'aggiunta di gr. 0,50 di H_2O_2 non si ottenne più residuo.

20 cmc. della soluzione di $H_2C_2O_4$ mescolati con 20 cmc. di acido nitrico conc., diluiti a 100 cmc. mediante acqua e svaporati a secco dopo aggiunta di 5 cmc. di perhydrol (gr. 1,8 circa H_2O_2) lasciarono un piccolo residuo; non si ottenne invece residuo in due esperienze successive in cui vennero impiegati cmc. 7 e 6 di perhydrol (rispettivamente gr. 2,5 e 2,25 di H_2O_2).

Il perossido d'idrogeno è adunque un ottimo ossidante per l'acido ossalico; esso agisce meglio in soluzione neutra che non in presenza di acido nitrico.

Elettrolisi della soluzione nitrica. — Per studiare l'ossidazione elettrolitica dell'acido ossalico, la soluzione, la cui composizione era opportunamente variata, veniva introdotta in una capsula di Classen e sottoposta all'elettrolisi. Di tempo in tempo si prelevavano dei campioni della soluzione (2,5 cmc.), vi si aggiungeva una goccia di fenolftaleina, si neutralizzava con idrato sodico, si aggiungeva qualche goccia di acido acetico acciocchè il liquido avesse una leggera reazione acida, e si trattava con 2-3 cmc. di soluzione di cloruro di calcio. L'ossidazione si riteneva finita quando nell'intervallo di 8-10 minuti non avveniva nel liquido alcun intorbidamento. In realtà si aveva allora soltanto raggiunto una concentrazione di $H_2C_2O_4$ inferiore a quella necessaria per raggiungere il prodotto di solubilità dell'ossalato di calcio nelle condizioni dell'esperienza. La quantità di acido ossalico ancora esistente nella soluzione era però assai piccola, come risultò anche da alcune prove di controllo appositamente eseguite. Nella tabella VI sono riferiti i risultati ottenuti impiegando come anodo un elettrodo di platino liscio.

Dai numeri della tabella VI risulta che l'ossidazione elettrolitica dell'acido ossalico in presenza di acido nitrico avviene tanto più rapidamente, quanto più forte è l'intensità di corrente,

TABELLA VI.

Esperienza	Composizione della soluzione			Intensità di corrente (Amp.)	Densità di corrente all'anodo Amp. per dm^2.	Temperatura	Tempo necessario per l'ossidaz.°
	Gr. $H_2C_2O_4$	cmc. di acido nitrico d. = 1,40	cm. d'acqua				
							minuti
1ª	0,714	20	80	1	19,7	20°	180
2ª	0,714	20	80	1	6,26	18°	170
3ª	0,714	20	80	1	1,25	18°	115
4ª	0,714	20	80	2	12,5	24°	105
5ª	0,714	20	80	2	2,5	22°	80
6ª	0,714	20	80	2	2,5	55°-60°	60
7ª	0,714	30	70	2	2,5	22°	130
8ª	0,714	40	60	2	2,5	22°	215
9ª	0,714	15	85	2	2,5	23°	75
10ª	0,714	10	90	2	2,5	22°	75
11ª	0,714	5	95	2	2,5	21°	90

quanto maggiore è la superficie dell'anodo di platino adoperato (ossia quanto più piccola è la densità di corrente) e quanto più alta è la temperatura alla quale si fa avvenire l'elettrolisi. Per quanto misure quantitative non siano state fatte, risultò però ancora da semplici dati di confronto che il rendimento di corrente, il quale è assai buono all' inizio, si abbassa di mano in mano che la concentrazione dell'acido ossalico diviene minore; l'ossidazione delle ultime tracce di $H_2C_2O_4$ avviene molto lentamente.

Dalle ricerche di A. Bulteman [1] risultò che, nell'ossidazione elettrolitica dell'acido ossalico sciolto in acido solforico normale, il rendimento di corrente varia in modo notevole a seconda del materiale da cui è costituito l'anodo: col platino platinato ad esempio l'ossidazione avviene molto più rapidamente che non con il platino liscio. Vennero perciò fatte esperienze per vedere se ed in quale misura il platino platinato agevolasse l'ossidazione dell'acido ossalico quando questo è in una soluzione contenente dell'acido nitrico. I risultati sperimentali sono contenuti

[1] *Inaug. Dissert.*, Dresden, 1905.

nella tabella VII: in questa sono accompagnate da un asterisco le esperienze nelle quali si usò un anodo riplatinato immediatamente prima dell'uso.

TABELLA VII.

Esperienza	Composizione della soluzione			Intensità di corrente (Amp.)	Densità di corrente all'anodo Amp. per dm².	Temperatura	Tempo richiesto per l'ossidaz.ᵉ
	Gr. $H_2C_2O_4$	cmc. di acido nitrico d. = 1,40	cmc. d'acqua				minuti
1ª*	0,714	5	95	2	8	25°	75
2ª	0,714	10	90	2	8	25°	65
3ª	0,714	20	80	2	8	22°	80
4ª	0,714	30	70	2	8	24°	65
5ª	0,714	40	60	2	8	23°	180
6ª	0,714	20	80	2	8	22°	110
7ª*	0,714	30	70	2	8	24°	42
8ª*	0,714	20	80	2	8	22°	45
9ª	0,714	40	60	2	8	24°	60
10ª	0,714	20	80	2	8	22°	70
11ª*	0,714	5	95	2	8	24°	75
12ª	0,714	20	80	1	4	23°	75
13ª	0,714	20	80	2	8	60°	40

Adunque anche in soluzione nitrica il platino platinato agevola l'ossidazione elettrolitica dell'acido ossalico: la sua azione catalizzatrice si fa sentire specialmente se la platinatura dell'elettrodo è recente. Infatti, se si adopera un elettrodo che abbia già servito a varie elettrolisi o che sia stato per lungo tempo esposto all'aria, si ottiene un rendimento di corrente non di molto più elevato che quello dato da un elettrodo di platino liscio. Anche nel caso di anodi di platino platinato la rapidità con cui avviene l'ossidazione cresce: 1° con l'intensità della corrente; 2° con la superfice anodica; 3° con la temperatura.

Lavorando con un grande anodo platinato e con una soluzione al 10-20 % di HNO_3 la quale contenga gr. 0,7 circa di acido ossalico, l'ossidazione è già completa dopo soli 40 minuti.

Un'azione favorevolissima sull'ossidazione vien pure esercitata dall'agitazione continua ed energica del liquido.

Ciò risulta in modo evidente dalle due esperienze contenute nella tabella VIII. L'elettrolito venne posto in una comune capsula di Classen di platino liscio e si elettrolizzò a caldo adoperando come catodo un elettrodo rotante.

TABELLA VIII.

Esperienza	Composizione della soluzione			Intensità di corrente (Amp.)	Densità di corrente all'anodo Amp. dm².	Temperatura	Tempo richiesto per l'ossidazione
	Gr. $H_2C_2O_4$	cmc. di acido nitrico d. = 1,40	cmc. d'acqua				
1ª	0,714	15	85	2	2,5	75°-80°	33 min.
2ª	0,714	15	85	2	2,5	75°-80°	32 "

In queste condizioni, che possono venire realizzate in qualunque laboratorio dotato di un impianto moderno, si può far avvenire rapidamente e con poca spesa l'ossidazione dell'acido ossalico.

Dalle esperienze precedenti risulta che per l'ossidazione rapida dell'acido ossalico sono da prendere in considerazione soltanto il permanganato, il perossido d'idrogeno e l'elettrolisi fatta nelle condizioni opportune. Occorreva però ancora dimostrare che gli ossalati delle terre rare si comportano, verso questi ossidanti, in modo analogo all'acido ossalico.

b — OSSIDAZIONE DEGLI OSSALATI DELLE TERRE RARE.

Un peso un po' considerevole di monazite venne disgregato con acido solforico ed il prodotto della reazione venne trattato con un peso circa 20 volte maggiore d'acqua distillata fredda. Dalla soluzione filtrata si precipitarono le terre rare mediante ossalato ammonico; il precipitato cristallino, pesante, venne raccolto su di un filtro e seccato a 100°: pesava gr. 14,09.

Data la composizione degli ossalati delle terre rare, si può ammettere che il precipitato contenesse il 50 % circa di C_2O_4: quindi gr. 1,4 di precipitato contengono una quantità di C_2O_4 approssimativamente uguale a quella contenuta in 1 grammo di acido ossalico cristallizzato. Gli ossalati vennero disciolti a caldo in una mescolanza di 150 cmc. di acido nitrico conc. e 70-80 cmc. d'acqua, si diluì quindi a 250 cmc. e si prelevarono delle aliquote di questa soluzione per le esperienze seguenti.

La reazione tra acido ossalico e perossido d'idrogeno avviene tranquillamente: lo sviluppo di gas è nullo fino a che il liquido

è freddo; se invece si scalda a bagnomaria avviene uno svolgimento di bollicine che è discretamente abbondante in principio e che si va attenuando dopo un po' di tempo. Nelle esperienze precedenti lo sviluppo un po' vivo del gas durava circa un quarto d'ora; durante questo tempo per precauzione si teneva la capsula coperta con un vetro d'orologio, che veniva poi lavato prima di iniziare l'evaporazione del liquido.

Nelle esperienze 8 e 9 la soluzione, elettrolizzata a caldo con una intensità di 2,5 Amp. (la densità di corrente era di 2,5 Amp. per decimetro quadrato) e poi svaporata a secco nella capsula stessa di Classen, diede un residuo non completamente solubile nell'acqua. La quantità di questo residuo era però piccolissima, tantochè per completare l'ossidazione bastò svaporare con $^1/_2$ cmc. di perhydrol, previa aggiunta di 4-5 cmc. di acido nitrico doppio normale. Non v'era differenza sensibile tra la quantità di sostanza insolubile (ossalati non ancora trasformati in nitrati) che si ottenne nell'esperienza 8 e quella che si ebbe invece nella seguente, pur avendo in quest'ultimo caso prolungata di 15 minuti l'azione della corrente. Ciò è dovuto al fatto che il rendimento di corrente diviene via via più piccolo col diminuire della concentrazione dell'ossalato, di guisa che le ultime tracce di $H_2 C_2 O_4$ vengono ossidate con estrema lentezza.

Conviene quindi nella pratica analitica accoppiare i due emtodi di ossidazione (con $H_2 O_2$ e con l'elettrolisi), cioè ossidare anzitutto mediante la corrente elettrica la maggior parte dell'acido ossalico, aggiungere alla soluzione stessa alcune gocce di perhydrol e svaporare a secco. Si perviene così, in un tempo press'a poco uguale, allo stesso risultato, con un risparmio di spesa non indifferente dato il costo del perhydrol.

All'ossidazione mediante perossido d'idrogeno o mediante l'elettrolisi conviene però ricorrere solo in quei casi particolari in cui la presenza di nitrato manganoso nella soluzione dei nitrati delle terre rare sarebbe nociva per le ricerche che si volessero fare sul liquido. Finchè si tratta invece puramente del dosamento del torio, l'ossidazione mediante permanganato è preferibile alle altre, sia pel suo basso costo che per la semplicità di mezzi e la rapidità che permette.

L'ossidazione dell'acido ossalico è completa quando la soluzione evaporata a secco sul bagnomaria dà un residuo completamente solubile nell'acqua pura. Se si impiega come ossidante il permanganato si ha il vantaggio di poter riconoscere il termine dell'ossidazione dal comparire della colorazione rosea persistente per qualche minuto nella soluzione calda: scaldando un

po' più a lungo la colorazione scompare perchè il permanganato in eccesso si trasforma in nitrato manganoso.

TABELLA IX.

Esperienza	cmc. di soluzione adoperati	Agente ossidante	cmc. di acqua aggiunti	Recipiente adoperato per evaporare a secco	Tempo richiesto per l'evaporazione a bagnomaria	L'ossidazione era	Trovato grammi di ThO_2
1ª	25	Permanganato potassico .	50	capsula di platino . .	ore 2	completa	0,0487
2ª	25	" "	40	" porcellana	" 3 1/2	"	0,0485
3ª	25	" "	30	" "	" 2 3/4	"	0,0487
4ª	40	" "	30	" "	" 4	"	0,0776
5ª	25	7 cmc. di perhydrol Merck	100	" platino	" 2 3/4	"	0,0482
6ª	25	5 " " "	100	" "	" 2 1/2	"	0,0483
7ª	25	5 " " "	100	" "	" 2 1/2	"	0,0483
8ª	25	elettrolisi per 35' a 80° .	70	" "	" 2 1/2	quasi "	0,0482
9ª	25	" 50' " 80° .	70	" "	" 2 1/2	" "	0,0488

Nell'ultima colonna della tabella IX sono dati i pesi di ThO_2 ottenuti separando il torio dagli altri elementi contenuti nella

soluzione. La separazione venne sempre eseguita in questo modo: La soluzione nitrica veniva evaporata a secchezza, il residuo veniva sciolto in acqua ed al liquido si aggiungeva tanta soluzione normale di nitrato ammonico da portarne il volume a 100 cmc. circa. A questa soluzione si aggiungeva a goccia a goccia dell'ammoniaca diluita ($^1/_2$ norm. circa) fino a che si aveva un leggero intorbidamento; bastava allora aggiungere una goccia o due di acido nitrico doppio normale perchè la soluzione tornasse completamente limpida. Essa conteneva allora (come risultò da misure di controllo) un eccesso di HNO_3 corrispondente a circa 0,1 cmc. di acido normale e tingeva le carte di tornasole non in rosso schietto, ma appena in rosso-cipolla: si trovava dunque nelle condizioni volute per la precipitazione completa del torio mediante trattamento con H_2O_2. Si scaldava a 70°-80° e si aggiungevano 10 cmc. di una soluzione al 3 % di perossido di idrogeno; non appena il precipitato si era deposto lo si raccoglieva su di un filtro, lo si lavava, e lo si scioglieva in acido nitrico sul filtro stesso. La soluzione veniva neutralizzata a freddo con ammoniaca diluita, scaldata a 70°-80° e trattata con 5 cmc. di acqua ossigenata al 3 %. Il precipitato veniva raccolto sullo stesso filtro di prima, bruciato umido e calcinato.

V. — **Separazione del torio dagli altri elementi.**

Tra i vari agenti chimici, che furono finora proposti per separare il torio dagli elementi che ordinariamente lo accompagnano, il più comodo è indubbiamente il perossido d'idrogeno. Gli studi di Benz (loco citato) hanno dimostrato che a 60°-80° il perossido d'idrogeno provoca la separazione completa ed immediata del torio e che il precipitato può essere immediatamente raccolto su filtro.

In queste esperienze, per la precipitazione del torio, venne sempre adoperato del perhydrol Merck diluito con 9 parti d'acqua; ne risultava quindi una soluzione col 3 % di H_2O_2.

La precipitazione venne sempre eseguita seguendo le norme consigliate da E. Benz. Venne però notato che il precipitato, il quale si separava per aggiunta di acqua ossigenata alla soluzione dei nitrati delle terre rare e del nitrato ammonico, non era già colorato in giallo chiaro, ma bensi in ranciato scuro e ciò qualunque fosse stato l'ossidante prima adoperato (acido nitrico fumante, permanganato potassico, perossido d'idrogeno, elettrolisi)

e qualunque il metodo seguito per eliminare l'eccesso dell'acido nitrico (ripetuta evaporazione a secchezza o neutralizzazione con ammoniaca diluita). Inoltre il residuo che si otteneva calcinando il precipitato non era già bianco (mentre tanto $Th\, O_2$ quanto $Ce\, O_2$ sono perfettamente bianchi) ma colorato più o meno intensamente in giallo-bruno, cosa che dimostrava nel precipitato la esistenza non solo di cerio, ma anche di praseodimio.

Alcune determinazioni quantitative dimostrarono subito che la percentuale media di queste impurezze sale a valori tali da rendere assolutamente necessaria una ulteriore purificazione del precipitato. Ciò risulta nettamente dalle esperienze della tabella X. Il precipitato ottenuto per azione dell'acqua ossigenata nella soluzione calda dei nitrati delle terre monazitiche veniva raccolto su di un filtro, lavato accuratamente e quindi sciolto in acido nitrico. A tal fine bastava far passare ripetutamente sul filtro alcuni cmc. di acido nitrico doppio normale (in principio operando a freddo ed in fine scaldando il liquido fin quasi all'ebollizione): il precipitato si scioglie così abbastanza rapidamente e senza sviluppo di gas. Si lavava con soluzione di nitrato ammonico il filtro fino a che il liquido passasse neutro e si neutralizzava *a freddo* la soluzione con dell'ammoniaca dilnita (è molto facile cogliere esattamente il termine della neutralizzazione, poichè questo è segnato dall'apparire di un debole intorbidamento persistente; la soluzione colora allora debolmente in rosso le carte di tornasole e contiene 0,1-0,2 cmc. di acido nitrico normale in eccesso). Scaldando a 70°-80° avveniva la separazione del perossido di torio bianco (appunto perquesto motivo la neutralizzazione della soluzione dev'esser fatta a freddo); dopo aver aggiunto altri 4-5 cmc. di soluzione di $H_2\, O_2$ si lasciava depositare il precipitato bianco o leggermente colorato in giallo-paglierino e lo si raccoglieva sul filtro stesso di prima. In due casi il precipitato venne ancora una volta disciolto in acido nitrico e sottoposto ad una seconda purificazione.

Il liquido dal quale era stato separato il perossido di torio conteneva le impurezze rimaste in soluzione; per aggiunta di ammoniaca si colorava in aranciato (reazione caratteristica del cerio) e fatto poscia bollire lasciava separare dei fiocchi di questo colore. Il precipitato veniva raccolto e calcinato; si otteneva così un residuo, colorato intensamente in rosso-bruno, dal cui peso si calcolava la percentuale di impurezze eliminata, in ogni singola purificazione, dal perossido di torio. Alcune prove di controllo appositamente compiute dimostrarono che questo residuo era assolutamente privo di torio.

TABELLA X.

Esperienza	Peso del ThO_2	Peso degli ossidi estranei separati nella purificazione		Peso complessivo degli ossidi	Percentuale di impurezze separate nella purificazione	
		I	II		I	II
	Gr.			Gr.		
1ª	0,0776	0,0062	0,0004	0,0842	7,99	0,52
2ª	0,0846	0,0045	0,0003	0,0894	5,32	0,36
3ª	0,0816	0,0048		0,0864	5,88	
4ª	0,0815	0,0064		0,0879	7,85	
5ª	0,0857	0,0043		0,0900	5,02	
6ª	0,0809	0,0038		0,0847	4,70	

Nell'analisi della monazite non si può dunque calcinare direttamente il primo precipitato che si ottiene trattando con H_2O_2 la soluzione dei nitrati delle terre rare, ma è assolutamente necessario ripetere ancora una volta la precipitazione del torio con l'acqua ossigenata. Una ulteriore purificazione sarebbe superflua poichè il precipitato si può considerare allora come — analiticamente — puro. Il residuo, dopo la calcinazione, è bianco.

VI. — **Procedimento analitico per dosare il torio nelle sabbie monazitiche.**

In un crogiolo di platino si pesano circa 2 gr. di monazite finemente polverizzata, si aggiungono 5 cmc. di acido solforico conc. (d. = 1,84) ed alcuni cmc. di acido fluoridrico, si fissa il crogiolo di platino mediante un anello di amianto in un ampio crogiuolo di porcellana e si riscalda gradatamente, in modo da evaporare in 1-2 ore l'acido fluoridrico e in 4-5 ore l'acido solforico. Quando lo sviluppo di fumi accenna a cessare, si lascia raffreddare, si stacca mediante una spatola la maggior parte della massa grigiastra la si spappola in circa 10 cmc. di acido cloridrico (1 : 1), si diluisce con acqua fino a 50-60 cmc. e dopo qualche minuto di riposo si decanta su di un filtro il liquido chiaro. Si riempie per metà il crogiolo con dell'acido cloridrico conc. (2 : 1), si scalda per alcuni minuti a bagnomaria, si decanta nella capsula, si fa digerire ancora una volta con acido cloridrico e quindi si lava accuratamente il crogiolo, raccogliendo il tutto nella capsula.

Questa viene allora scaldata sul bagno d'acqua bollente per $^1/_4$ d'ora, dopo diluizione con acqua e sedimentazione si filtra; si aggiunge un po' di acido cloridrico conc., si scalda di nuovo per qualche tempo, si diluisce e si filtra. Dopo aver ripetuto tre o quattro volte questa operazione rimane nella capsula soltanto una piccola quantità di un residuo sabbioso bianco-grigiastro, insolubile nell'acqua acidulata.

Nei filtrati riuniti sono contenute tutte le terre della monazite [1]. La soluzione (300 cmc. all'incirca) viene scaldata all'ebollizione e trattata cautamente con tanta ammoniaca da neutralizzare la maggior parte dell'acido libero: non appena il precipitato che si forma incomincia a disciogliersi con qualche difficoltà, conviene sospendere la neutralizzazione, per non andar incontro al rischio di provocare la formazione di un precipitato (fosfato di Th, ecc.), il quale verrebbe ridisciolto solo con difficoltà e con l'uso di una notevole quantità di acido. Alla soluzione bollente si aggiunge a poco a poco dell'ossalato ammonico cristallizzato fino a che la precipitazione delle terre rare sia completa [2], si lascia in riposo per alcune ore — o meglio durante un'intera notte — si decanta su di un filtro il liquido limpido e si lavano gli ossalati, prima per decantazione e poi sul filtro, mediante una soluzione diluita di nitrato ammonico. Per mezzo di una spatola si stacca dal filtro la maggior parte del precipitato e la si introduce in un bicchiere, si buca il filtro e si allontana il resto del precipitato mediante un getto d'acqua della spruzzetta. Si tratta il filtro con 10–15 cmc. di acido nitrico (1 : 1) bollente — nel quale si sciolgono istantaneamente gli ossalati ancora rimasti aderenti alla carta — si lava replicatamente con acqua, si scalda il contenuto del bicchiere fin quasi all'ebollizione e vi si fa gocciolare una soluzione press'a poco normale di permanganato. L'ossidazione degli ossalati è immediata; essi vanno gradatamente sciogliendosi di mano in mano che procede la loro trasformazione

---

(1) È prudente, qualora si abbia da analizzare una sabbia monazitica di provenienza e di composizione mineralogica ignota, accertarsi se essa non offra per caso una resistenza anormale agli agenti disgreganti e se quindi la sua disgregazione sia veramente completa. Basta a tal fine calcinare il residuo rimasto sul filtro, sottoporlo ad un nuovo trattamento con acido solforico ed acido fluoridrico, sciogliere in acqua acidulata, filtrare e vedere se il filtrato contenga ancora delle terre rare ed eventualmente del torio.

(2) Da principio il precipitato si ridiscioglie immediatamente e la soluzione ritorna limpida; quando invece l'acidità è discesa al disotto di un certo limite (nella reazione $HCl + (NH_4)_2 C_2O_4$ si forma dell'acido ossalico assai meno dissociato dell'acido cloridrico) si ha separazione stabile di precipitato. A partire da questo punto occorrono ancora ordinariamente circa 5 gr. di ossalato ammonico per precipitare tutte le terre.

in nitrati e la reazione è terminata quando il liquido, divenuto perfettamente limpido, assume una colorazione rosea persistente. Scaldando per qualche minuto l'eccesso di permanganato viene trasformato in nitrato manganoso e la soluzione si scolora [1]. Si aggiunge a questa dell'ammoniaca diluita fino a che assuma una reazione neutra o appena leggermente acida verso le carte di tornasole, si aggiungono 10 cmc. di una soluzione al 3 % di perossido d'idrogeno puro [2] e si scalda per qualche minuto la soluzione a 60°-80°. Il perossido di torio, colorato più o meno intensamente in ranciato da perossido di cerio, si separa immediatamente sotto forma di un precipitato fiocchoso; non appena questo si è raccolto sul fondo del bicchiere, si filtra e si lava con una soluzione diluita di nitrato ammonico.

Il precipitato viene purificato dal cerio e dagli altri elementi che ancora lo inquinano (5-8 %) mediante un secondo trattamento con $H_2 O_2$. Facendo passare ripetutamente sul filtro dell'acido nitrico doppio normale (10-15 cmc.), freddo le prime volte e caldo di poi, si porta agevolmente in soluzione tutto il precipitato; lavato poscia accuratamente il filtro mediante una soluzione al 10 % circa di nitrato ammonico, si neutralizza *a freddo* il liquido con ammoniaca diluita. Il termine della reazione è segnato dall'apparire di un leggero intorbidamento persistente: se si avesse ecceduto alquanto nell'aggiungere dell'ammoniaca, basterebbe ristabilire, mediante acido nitrico diluito, una leggera reazione acida rispetto alle carte di tornasole. Il liquido opalino viene allora scaldato a 60°-80°; si separa così spontaneamente il perossido di torio sotto forma di larghi fiocchi bianchi. Si aggiungono 4-5 cmc. di soluzione di perossido d'idrogeno, si lascia depositare il precipitato, lo si raccoglie immediatamente sul filtro stesso di prima, lo si lava con una soluzione diluita di nitrato ammonico e lo si brucia umido in un crogiuolo di platino. Dopo aver calcinato per mezz'ora alla soffieria, si pesa il $Th O_2$.

Osservazione.

Quando — per ricerche ulteriori che si volessero fare sul liquido, dopo la separazione del torio — la presenza del nitrato manganoso potesse riuscire dannosa, converrebbe ricorrere all'a-

---

[1] Se inavvertentemente si avesse aggiunto un eccesso troppo considerevole di $KMn O_4$ e si fosse formato un precipitato bruno di idrato di perossido di manganese, basterebbe trattare il liquido con una soluzione diluita di $H_2 O_2$ per farlo ritornare immediatamente limpido.

[2] Si può adoperare vantaggiosamente il *perhydrol Merck* diluito con nove parti d'acqua.

zione di un altro agente ossidante per trasformare gli ossalati in nitrati. A seconda dei mezzi di laboratorio, si procederebbe allora

TABELLA XI.

Analisi	Grammi di sabbia monazitica	Metodo seguito per la disgregazione	Gr. di residuo inattaccato	Agente ossidante	Numero delle precipitazioni con H_2O_2	Grammi ThO_2 ottenuti	Percentuale di ThO_2 trovato
1ª	2,0005	Fusione con Na_2CO_3; fusione del residuo con fluoruro sodico e pirosolfato potassico	0,0267	Acido nitrico fumante	2	0,0879	4,40
2ª	1,6338	Ripetuta fusione con Na F e $K_2S_2O_7$	0,1180	idem	2	0,0745	4,42
3ª	1,8267	Svaporamento con H_2SO_4 e H_2F_2 . .	0,0462	$KMnO_4$	2	0,0809	4,43
4ª	1,9234	" "	0,1895	"	2	0,0857	4,46
5ª	1,8299	" " H_2F_2 . .	0,0518	elettrolisi	2	0,0815	4,45
6ª	1,9058	" " " . . .	0,0866	H_2O_2	3	0,0846	4,44
7ª	1,8283	" "	0,1625	$KMnO_4$	2	0,0816	4,46

secondo l'uno o l'altro dei due metodi A o B, che sono ugualmente comodi e rapidi (il 1° è però alquanto più costoso dell'altro):

A. — Il precipitato di ossalati viene raccolto, invece che in un bicchiere, in una capsula di porcellana o di platino seguendo le norme date sopra. Dopo l'aggiunta di 6-7 cmc. di perhydrol si pone la capsula sul bagno d'acqua bollente ricoprendola con un vetro d'orologio: lo sviluppo gasoso, che è discretamente vivo nei primi 15-20 minuti, va poi rapidamente attenuandosi. Si lava allora con acqua il vetro e si svapora a secchezza; se il residuo non fosse completamente solubile nell'acqua, bisognerebbe aggiungere alcuni cmc. di acido nitrico diluito e la quantità opportuna di perhydrol, poi svaporare nuovamente.

I nitrati delle terre monazitiche vengono disciolti in acqua, la soluzione viene versata in un bicchiere, vi si aggiungono le acque di lavatura, si diluisce a 100 cmc. circa mediante una soluzione al 10 °/₀ di nitrato ammonico, si aggiunge a goccia a goccia dell'ammoniaca diluita fino a che il liquido abbia reazione neutra o leggermente acida alle carte di tornasole e si precipita con $H_2 O_2$. Il precipitato viene poi purificato e raccolto nel modo descritto innanzi.

B. — Gli ossalati vengono raccolti in una capsula di Classen — meglio se munita di beccuccio — ed il liquido, contenente 10-15 cmc. di acido nitrico conc. per ogni 100 cmc., viene scaldato a 80° circa ed elettrolizzato per quasi $^3/_4$ d'ora con un' intensità di 2-2,5 Amp. Si fa agire la capsula come anodo e si fa rotare velocemente il catodo. Il liquido limpido ed intensamente colorato in giallo viene trattato con alcune gocce di perhydrol e svaporato a secco: dal residuo di nitrati si separa poi il torio nel modo descritto.

I risultati che si ottengono in questo modo sono assolutamente ottimi, come si può desumere dalle cifre della tabella XI, nella quale sono riferiti i dati riguardanti le analisi che vennero eseguite.

In quanto poi al tempo, un dosamento di torio non richiede più di 4-5 ore di lavoro manuale: iniziando al mattino l'analisi, si hanno già nel pomeriggio del giorno seguente i risultati.

Torino — Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico.

UNA COSTANTE CHIMICA DEL LATTE COME NUOVO, PIÙ SICURO E PRECISO CRITERIO PER IL GIUDIZIO DELLA GENUINITÀ DEL LATTE.

Nota del dott. **G. Cornalba**

presentata nella seduta del 25 aprile 1908.

È noto che i componenti del latte si trovano nella massa liquida sotto differenti forme: allo stato di emulsione, alle stato di espansione colloidale ed allo stato di soluzione. Nelle mie numerose ricerche sulla composizione del latte è emerso un fatto degno di rilievo e di grande portata pratica, e cioè che l'insieme degli elementi disciolti nel latte ha un comportamento affatto diverso da quello che presentano i materiali non disciolti, emulsionati od espansi, cioè grassi e caseina, tanto considerati di per sè come nella loro somma, e cioè si mantiene nel latte in una proporzione assai costante, mentre gli altri presentano delle oscillazioni assai grandi.

Delle osservazioni e delle determinazioni dirette e sistematiche sopra la costante percentuale dei componenti solubili del latte, tale da cavarne una specie di legge che possa servire come criterio per giudicare della purezza del latte, con una tale sensibilità da rilevare, senza la necessità di ricorrere alle prove di stalla, come io ho fatto, le più piccole aggiunte di acqua al latte, non sono mai state fatte e conseguentemente finora è mancata la diretta applicazione nella pratica. È stato studiato invero il siero del latte, ma piuttosto dal solo punto di vista densimetrico, da moltissimi autori cominciando da Vernois e Bequerel, Buchardath e Quevenne e, venendo agli ultimi, Vieth, Herz, Diethsch, Radulescu, Fleischmann, per tacere di tutti gli altri; ma i dati della densimetria sono troppo larghi per molte e diverse ragioni, come vedremo in seguito, per cui il criterio della densimetria del siero è molto lontano dall'essere sicuro e preciso per l'accertamento delle frodi. E questo si capisce subito conside rando che i limiti proposti dai diversi autori vanno da 1,025 a 1,033, limiti che lasciano un troppo largo margine. Mentre invece i dati diretti della composizione del siero ricavati nel modo che io ho adottato hanno limiti assai stretti, per cui nella mag-

gior parte dei latti esaminati rivelano l'aggiunta del 5 % di acqua. Le numerose analisi da me eseguite sopra più di cento campioni di latte provenienti da mandre di diversa località, trovantisi in condizioni diverse di alimentazione e di regime hanno dimostrato che togliendo dal residuo secco del latte, la somma grasso più caseina, la differenza, che rappresenta l'insieme di tutti i materiali disciolti è costante in tutti i latti, o per più esattamente dire, ha delle variazioni assai piccole da un latte all'altro.

Così per illustrare alcuni esempi: il latte di una mandra molto ricco che conteneva 4,40 di grasso e 3,11 di caseina, totale 7,51, diede una costante del siero di 6,04; un altro eccessivamente povero con 3,30 di grasso e di 2,41 di caseina, totale 5,72, segnò 6,33; un altro con 7,33 tra grasso e caseina aveva di sostanze disciolte 6,26 e un altro con 5,80 tra grasso e caseina 6,05 di estratto solubile.

Nella prima tavola che segue riporto dalla nota da me letta l'anno scorso " Sulla composizione dei latti della zona irrigua lombarda ", la composizione dei latti più alti e di quelli più bassi in residuo totale, dai quali meglio risalta la costanza del contenuto in principî solubili, davanti alle variazioni estreme del grasso e caseina.

Nella tavola successiva è riportata la composizione del latte di altre mandre dedotta da analisi eseguite sopra campioni di stalla da me direttamente prelevati.

I. — Composizione di latti (campioni di stalla) provenienti da mandre numerose (di almeno 15 capi sino a più di 100).

Residuo secco totale	Parte insolubile			Parte solubile
	grasso	caseina	totale	
12,97	3,80	2,87	6,67	6,30
13,37	4,10	3,18	7,28	6,09
13,55	4,40	3,11	7,51	6,04
13,30	4,05	3,10	7,15	6,15
13,09	4,10	2,93	7,03	6,06
12,96	3,95	2,86	6,81	6,15
13,18	4,05	3,04	7,09	6,19
12,96	3,80	2,76	6,56	6,40
13,—	3,82	2,81	6,63	6,37
13,08	3,80	2,82	6,62	6,46
13,10	4,—	2,87	6,87	6,23
13,49	4,—	3,23	7,23	6,26
13,10	3,90	2,91	6,81	6,29
13,02	4,—	3,—	7,—	6,02

Residuo secco totale	Parte insolubile grasso	caseina	totale	Parte solubile
12,98	3,90	2.88	6,78	6,20
12,40	3,60	2,56	6,16	6,24
12,46	3,60	2,56	6,16	6,30
12,20	3,43	2.43	5,86	6,34
12,41	3,65	2,66	6,31	6,10
12,43	3,70	2,59	6,29	6,14
12,22	3,60	2,66	6,26	5,96
12,24	3,50	2,75	6,25	5,99
12,05	3,30	2,42	5,72	6,33
12,42	3,65	2,40	6,05	6,37
11,85	3,40	2,40	5,80	6,05
12,22	3,50	2,61	6,11	6,11
12,29	3,55	2,60	6,15	6,14
12,35	3,50	2,79	6,29	6,06
12,47	3,70	2,76	6,46	6.01
11,91	3,30	2,61	5,91	6,—

II. — **Composizioni di latti (campioni di stalla) provenienti da mandre diverse.**

N.	Residuo secco	Parte insolubile grasso	caseina	totale	Parte solubile	Data dell'analisi
I	12.988	3,90	2,88	6,78	6,208	13–1–08
II	12,360	3,70	2,64	6,34	6,002	13–1–08
III	12,931	3,90	2,80	6,70	6,281	14–1–08
IV	12,55	3,70	2,655	6,355	6,195	14–1–08
V	12,40	3,50	2,92	6,42	5,980	18–1–08
VI	12.867	3,85	2,885	6,735	6,122	18–1–08
VII	12,474	3,50	2,92	6,42	6,046	18–1–08
VIII	11,913	3,30	2,61	5,91	6,003	6–6–07
IX	12,50	3,70	2,72	6,42	6,080	6–6–07
X	12.548	3,70	2.90	6,60	5,928	24–1–08
XI	12,054	3,40	2,525	5.925	6,129	24–1–08
XII	13.165	4,—	2.815	6,815	6,350	1–2–08
XIII	12,830	3,80	2.70	6.50	6,33	4–2–08
XIV	13.028	4,—	2,71	6,710	6,390	4–2–08
XV	12,953	3,90	2,87	6,77	6,183	29–2–08
XVI	12,400	3,50	2,70	6,20	6,20	8–3–08
XVII	12,25	3,55	2,46	6,01	6,24	8–3–08
XVIII	13,028	3,90	2,88	6,780	6,248	12–4–08
XIX	12,702	3,80	2,84	6,64	6,063	12–4–08
XX	12,022	3,20	2,575	5,795	6,236	12 4-08

Sotto qualunque circostanza io abbia esaminato la produzione lattifera delle nostre mandre: come differente regime alimentare, differente stagione e perfino durante l'afta epizootica, come si rileva dalle tavole, il contenuto in principî solubili del latte non mi si è mai abbassato sotto il 5,96 e mai ha oltrepassato il 6,46, mentre i limiti delle parti insolubili, sempre s'intende per il latte di mandre, vanno da 5,72 fino a 7,51. La media delle sostanze disciolte è 6,15.

Esse sono affatto indipendenti dal contenuto in grasso e caseina del latte. Ma quello che è ancora più interessante è il fatto che la parte solubile del latte non subisce nel latte di una mandra quei salti che presentano invece il grasso e la caseina. Sopra una trentina d'osservazioni riportate nelle tavole seguenti si vede che da un giorno all'altro questo dato si mantiene uniforme e le oscillazioni non superano il 0,3.

III. — Composizione di latti provenienti da singoli individui trovantisi in condizioni diverse di età, di lattazione, di alimentazione ecc.

N.	Residuo secco totale	Parte insolubile			Parte solubile
		grasso	caseina	totale	
1	12,26	3,60	2,49	6,09	6,15
2	12 52	3,90	2,41	6,31	6,19
3	12,95	4,—	2,77	6,77	6,18
4	12,433	3,65	2,45	6,10	6,333
5	11,572	3,30	2,33	5,63	5,942
6	11,252	2,80	2,316	5,116	6,142
7	12,694	3,50	2,95	6,45	6,294
8	12,100	3,10	2,71	5,81	6,29
9	12,863	3,90	2,82	6,72	6,143
10	12,902	3,90	3,05	6,95	5,952
11	11,062	2,60	2,45	6,05	6,002
12	12,727	3,50	3,10	6,60	6,127
13	14,594	5,—	3,585	8,585	6,09
14	11,48	3,20	2,26	5,46	6,02
15	12,012	3,60	2,26	5,46	6,02
16	11,23	3,10	2,12	5,22	6,01
17	12,615	4,—	2,55	6,55	6,065
18	13,120	4,25	2,715	6,965	6,155
19	13,505	4,60	2,64	7,24	6,265
20	13,57	4,20	3,47	7,675	5,90
21	12,641	4,—	2,64	6,64	6,001
22	12,782	4,40	2,38	6,78	6,—
23	12,692	3,90	2,53	6,43	6,262
24	11,52	2,80	2,30	5,10	6,42
25	12,781	3,60	2,79	6,39	6,392
26	13,43	3,80	2,98	6,78	6,65

Oscillazioni nella composizione di latti della stessa mandra.

Mandra	Data	Residuo secco	Parte insolubile			Parte solubile
			grasso	caseina	totale	
1	17-11-06	12,300	3,50	2,56	6,06	6,240
	22-11-06	12,700	3,90	2,74	6,64	6,060
		12,44	3,60	2,675	6,275	6,165
		12,40	3,65	2,60	6,25	6,150
2	13-1-08	12,988	3,90	2,88	6,78	6,208
	14-1-08	12,981	3,95	2,80	6,75	6,231
	16-1-08	12,400	3,50	2,92	6,40	6,—
	17-1-08	12,867	3,85	2,88	6,722	6,137
	19-1-08	12,922	4,—	2,79	6,79	6,153
	2-2-08	12,678	3,70	2,90	6,60	6,08
	27-2-08	12,500	3,70	2,85	6,55	5,950
	4-4-08	12,855	3,90	2,875	6,755	6,080
	16-4-08	12,703	3,80	2,84	6,64	6,062
3	13-1-08	12,360	3,70	2,64	6,34	6,020
	14-1-08	12,550	3,70	2,55	6,25	6,300
	16-1-08	12,360	3,70	2,55	6,25	6,110
	17-1-08	12,421	3,70	2,55	6,25	6,171
	20-1-08	12,400	3,80	2,60	6,40	6,—
	27-2-08	12,56	3,70	2,90	6,60	5,960

Oscillazioni nella composizione del latte di individui.

Vacca	Data	Residuo secco	Parte insolubile			Parte solubile
			grasso	caseina	totale	
1	10-2-08	12,260	3,60	2,49	6,09	6,17
	15-2-08	12,410	4,—	2,50	6,50	5,91
	22-2-08	12,820	4,20	2,40	6,60	6,22
	29-2-08	12,360	4,—	2,44	6,44	5,92
	7-3-08	12,302	3,90	2,375	6,275	5,947
	15-3-08	12,022	3,50	2,39	5,89	6,132
	22-3-08	12,040	3,70	2,15	5,85	6,19
	28-3-08	12,—	3,30	2,36	5,66	6,33
	5-4-08	11,688	3,30	2,46	5,765	5,92
	12-4-08	11,540	3,20	2,60	5,80	6,04
	19-4-08	11,009	2,80	2,24	5,04	5,969
	26-4-08	12,308	3,50	2,70	6,20	6,108

Vacca	Data	Residuo secco grasso	Parte insolubile caseina	totale	Parte solubile	
2	10–2–08	12,530	3,90	2,41	6,31	6,22
	15–2–08	12,600	4,—	2,44	6.44	6,16
	22–2–08	12,140	3,70	2,35	6,05	6,09
	29–2–08	11,93	3,30	2,40	5,70	6,23
	7–3–08	12,30	3,80	2,47	6.27	6,03
	15–3–08	12,32	3,90	2,50	6.40	5,92
	22–3–08	12,56	4,20	2,36	6,56	6,—
	28–3–08	13,15	4,20	2,36	6,95	6.20
	5–4–08	12,55	4,—	2,61	6,61	5,94
	12–4–08	12,967	4,20	2,56	6,76	6.20
	19–4–08	12,35	3,80	2,23	6.63	6.32
	26–4–08	13,52	4,80	2,67	7.47	6,05
3	10–2–08	12,95	4,—	2.77	6 77	6,18
	15–2–08	13,505	4,60	2,64	7.24	6 165
	22–2–08	13,293	4,60	2,30	6,90	6,393
	29–2–08	11,52	2,80	2,30	6,90	6,393
	7–3–08	12,52	3,90	2,40	6,30	6,220
	15–3–08	12,640	3,95	2,41	6,36	6,280
	22–3–08	12,608	3,70	2,45	6,15	6.450
	28–3–08	12,97	3,90	2,60	6,30	6 500
	5–4–08	12,620	3,80	2,63	6,43	6,185
	12–4–08	12,800	3,70	2,60	6,30	6,500
	19–4–03	12,980	3,90	2,60	6,50	6,480
	26–1–08	12,741	3,80	2,64	6,44	6,301
4	10–2–08	12,423	3,65	2,55	6,10	6,33
	22–2–08	12,42	3,60	2,54	6.14	6,26
	29–2–08	11,980	3,30	2,66	5,96	6,02
	7–3–08	12,300	3,70	2,60	6,30	6,—
	15–3–08	12,320	3,55	2,75	6,25	6.07
	22–3–08	12,115	3,30	2,73	6.03	6,085
	28–3–08	13,23	3,80	2,78	6.58	6,65
	5–4–08	12,86	3,90	2,71	6,63	6,23
	12–4–08	12,800	3,80	2,70	6,50	6,30
	19–4–08	12,507	3,80	2,70	6,50	6,065
	26–4–08	12,571	3,70	2,87	6,57	6,001

Composizione di latti provenienti da animali aftosi:

1	febbr. 1907	12,96	4,05	2,54	6,59	6,35	
2	27-2-08	12,500	3,70	2,85	6,55	5,95	avanti l'afta
	2-3-08	12,500	4,51	2,86	7,36	5,97	durante l'afta
	3-3-08	13,13	4,30	2,63	6,93	6,000	
	5-3-08	12,93	4,50	2,71	7,21	6,21	
	8-3-08	13,42	4,40	2,70	7,10	6,21	

Era della massima importanza stabilire se la costanza di questo dato nei latti di mandre fosse effetto di compensi ovvero fosse un fatto fisiologico proprio a ciascun animale e perciò io ho allargate le mie osservazioni a delle singole vacche. È noto, ed anch'io nell'ultima mia nota ho portato dei nuovi dati, come le variazioni del grasso e della caseina da una vacca all'altra e nella stessa vacca da un giorno all'altro sono grandissime; nelle analisi da me eseguite i limiti vanno da 2,60 a 5 per il grasso, da 2,10 a 3,58 per la caseina, e i limiti dell'insieme da da 5 fino a 8,585; orbene, data la maggiore variabilità la costante del siero assume negli individui un valore più grande, perchè nei latti di essi davanti a minimi e massimi estremi, abbiamo per la parte solubile dei limiti minimi da 5,91 a 6,65.

Ed ho allargate le osservazioni seguendo le variazioni che presenta questo dato nel latte di uno stesso animale da un giorno all'altro ed anche qui abbiamo una certa uniformità e si osserva come in generale quegli individui che hanno la costante alta la mantengono più o meno sempre tale.

In questa messe di cifre così uniforme io ho visto la possibilità di un'applicazione pratica di grande valore, e cioè quella di poter rilevare nel latte proveniente da mandre le più piccole aggiunte di acqua, abbassando il riconoscimento a limiti di annacquamento affatto irrilevabili cogli ordinari metodi di apprezzamento. Infatti io ho subito rilevato che le più piccole aggiunte di acqua abbassano la costante del siero in una maniera assai sensibile, abbassamento che non ho mai verificato in latti genuini, e da questi abbassamenti si può con molta approssimazione calcolare l'aggiunta. Ed infatti nella maggior parte dei latti, più del 70 % di quelli esaminati nei quali la costante oscilla tra 6,05 e 6,25 un'aggiunta di acqua del 5 % l'abbassa da 5,90 a 5,70, del 10 % da 5,60 a 5,40 e così via di seguito, poichè è da tenersi presente che l'abbassamento di un decimo nel

valore della costante corrisponde a litri 1,600 di acqua. Prendendo come valore medio della costante 6,15 e sopra di esso basando il calcolo per l'annacquamento dei latti, noi avremo che per la maggior parte dei campioni adulterati in esame, rileveremo l'acqua nelle quantità che vi fu realmente aggiunta: in alcuni pochi casi, cioè nei casi che la costante discende naturalmente sotto 6,00, sorpassi 6,30, noi avremo un errore in più o in meno di 3 a 4 litri e soltanto in rarissimi casi di 5 e più litri.

La più evidente conferma del valore che l'applicazione di un siffatto principio ha per la ricerca degli annacquamenti del latte, l'ho avuta nel fatto che esso applicato nella pratica su latti di ignota provenienza, mi ha dato i più brillanti risultati.

Sicuro, dopo una lunga serie di analisi del principio sopra enunciato, ho creduto opportuno cimentare l'applicazione di esso nella pratica presso una grossa ditta industriale di Lodi, ed infatti io ho potuto dare giudizî esatti o molto approssimativi sopra una ventina di campioni inviatemi dal sig. cav. Egidio Lombardo, direttore della grande latteria di Lodi, a scopo di controllo. I risultati di siffatte esperienze furono già pubblicati in alcune riviste agrarie e vengono riportati insieme ad altri nei prospetti seguenti:

Composizione di latti del commercio:

Residuo	Parte insolubile grasso	Parte insolubile caseina	totale	Parte solubile	Giudizio dato	
12,322	3,90	2,50	6,40	5,92	genuino	con la riserva delle prove di stalla.
12,215	3,60	2,67	6,275	6,04	„	
12,280	3,50	2,675	6,175	6,105	„	
12,250	3,55	2,46	6,010	6,240	„	
12,24	3,40	2,675	6,160	6,160	„	
12,40	3,50	2,70	6,20	6.200	„	
12,44	3,80	2,83	6,53	6,16	„	
12,38	3,80	2,65	6,45	5,93	„	idem
12,69	3,70	2,83	6,53	6,16	„	
12,80	3,80	2,70	6,50	6,30	„	
11,530	2,90	2,50	5,40	6,13	sospetto	idem
11,413	3,25	2,33	5,58	5,82	anacq. 5-8 %	
11,98	3,50	2,45	5,95	6,03	sospetto	
11,74	3,30	2,585	5,885	5,86	anacq. 5-7 „	
12,20	3,45	2,715	6,165	6,055	genuino	
9,20	2,70	1,96	4,66	4,54	anacq. 25 „	

Composizione di latti annacquati:

Residuo	Parte insolubile grasso	caseina	totale	Parte solubile totale	Acqua aggiunta	Acqua da me calc.
11,712	3,50	2,63	6,13	5,582	10,00 %	— —
11,000	3,30	2,40	5,70	5,30	10,00 „	— —
10,630	3,10	2,275	2,375	5,255	12,50 „	12,14 %
11,447	3,40	2,30	5,70	5,747	8,00 „	7,9 „
11,136	3.30	2,46	5,76	5,376	12,00 „	11,13 „
11,901	3,60	2,60	6,20	5,701	6,00 „	6,8 „
10,964	3,24	2,38	5,58	5,380	13,00 „	12,14 „
10,860	3,10	2,40	5,50	5,36	15,00 „	13,15 „
12,074	3,65	2,67	6,32	5,754	5,00 „	6,8 „
12.014	3.60	2,75	6,35	5,760	6,00 „	7,10 „
11,450	3,60	2,37	5,97	5,48	10.00 „	10,12 „
12 151	3,80	2,55	6,35	5,80	5,00 „	5,7 „
12,090	3,60	2,73	6,33	5,76	13,00 „	6,8 „
12,240	3,75	2,795	6,545	5,695	7,00 „	7,9 „
10,847	3,40	2,11	5.51	5,337	25,00 „	14,16 „
11,80	3,65	2,38	6,03	5,77	12,00 „	7,9 „
11,45	3,45	2,465	5,915	5,535	10,00 „	10,12 „
11,760	3,40	2,55	5,95	5,81	7,00 „	6,8 „

Se noi ci facciamo a considerare i criteri che comunemente si adottano per il giudizio della genuinità dei latti e che si basano essenzialmente sul grasso, sul residuo secco totale e magro, vediamo che essi sono affatto insufficienti nella maggior parte dei casi a rilevare le frodi direttamente sul campione in esame in ispecie quando questa è contenuta entro i limiti non comuni e si deve per necessità di cose ricorrere al campione di stalla, perchè naturalmente potrebbe darsi che fosse un latte ricco ed allora può portare un'aggiunta di acqua e presentarsi eguale per residuo secco e grasso ad un altro povero naturalmente. E d'altra parte è noto come anche la prova di stalla non abbia un valore assoluto per le variazioni che si possono verificare nel latte di una stessa mandra da un giorno all'altro nel residuo, nel grasso ed anche nella caseina. L'insufficienza dei quali criteri è stata già dimostrata, parecchie volte anche presso la nostra Società in questi ultimi tempi discutendosi appunto i regolamenti disciplinanti il commercio del latte. Io credo che un dato tanto

importante della composizione del latte, il quale come risulta dalle numerose e sistematiche ricerche da me eseguite, sembra sottratto a quelle cause che fanno oscillare in misura tanto larga gli altri componenti del latte, abbia un grande valore e dovrebbe costituire la base principale per il giudizio del latte. Ed il suo valore è ancora più grande in quanto esso permette nella maggior parte dei casi di pronunciarsi su di un latte direttamente senza ricorrere alla prova di stalla, la pratica della quale specialmente per gli uffici d'igiene delle grandi città riesce alcune alcun volte impossibile e molto spesso assai disagevole.

La prova di stalla poi basata sul criterio del contenuto dei componenti solubili del latte viene ad avere un valore assoluto sempre per latte di mandre, quando si sia davanti a dei casi sospetti: ed i casi sospetti si hanno con quei latti che segnano dal 5,90 al 6. Questa costante può essere tanto di latti naturali che abbiamo visto alcuni discendere fino sotto 6, come di latti a costante alta ai quali sia aggiunta una percentuale di acqua tale da non abbassarli sotto il limite minimo dei latti naturali. In questi casi, che sono però pochi e rari, conviene richiedere la prova di stalla e siccome generalmente questo dato si mantiene per gli stessi latti assai uniforme, dalla prova di stalla si ricaverà un giudizio assoluto.

Ma ancor più questo criterio permetterà maggior elasticità nel giudizio dei latti potendosi rilevare le aggiunte di acqua anche in latti che hanno una composizione in regola coi regolamenti; e, pur mantenendosi il principio utilissimo dal punto di vista dell'igiene alimentare di mettere dei limiti di composizione, si potrà però nei regolamenti consacrare il principio che verranno puniti anche coloro i quali pur avendo dei latti presentanti la composizione voluta dal regolamento, tuttavia si sarà in modo certo col criterio sopra indicato rilevata aggiunta di acqua. La consacrazione di questo principio nei regolamenti fa fare un bel passo avanti al controllo del latte e limiterà molto se non sopprimerà del tutto la pratica di vendere latte titolato che, col sistema del minimo di composizione, è pur troppo legalizzata.

Ed anche il controllo del latte proveniente da singoli animali o da un gruppo limitatissimo di animali, sistema di produzione assai diffuso fuori dalla nostra regione irrigua, ora assai difficile per le estreme variabilità che si verificano nei singoli animali, verrà reso più sicuro potendosi rilevare quasi colla stessa precisione che si ha col latte di mandre le frodi che si perpetrano ancor più numerose e che sfuggono cogli ordinari criteri con maggior facilità.

***

Per avere dei dati attendibili e sicuri ho operato sempre nelle medesime circostanze, e cioè mi sono attenuto sempre agli stessi procedimenti analitici.

Essendo questo un dato comparativo, si capisce l'importanza che assume l'uniformità dei processi analitici. Naturalmente per la constatazione della costante io ho dovuto procedere alle analisi quasi complete del latte: e cioè determinazione del residuo totale, del grasso e della caseina e per differenza avevo la somma dei componenti solubili e chiunque intende controllare i miei dati deve seguire lo stesso procedimento da me accettato.

Ecco come procedeva: per la determinazione del residuo pesava in capsula di porcellana a fondo liscio e piatto del diametro di cm. 8, da 3 a 4 grammi di latte, evaporavo a bagno maria e poi seccavo a stufa ad acqua a peso costante. Dopo 4 ore si è sicuri di avere eliminata tutta l'acqua.

Per la misura del grasso ricorrevo al metodo butirrometrico del dott. Gerber.

Per la caseina prendevo 20 cmc. di latte, aggiungevo 80 cmc. di acqua e precipitavo così al freddo con 1 cmc. di acido acetico al 10 %. Dopo alcune ore filtravo su filtro tarato ed avevo un filtrato limpidissimo come l'acqua distillata, lavavo il precipitato con 100-150 cmc. di acqua, portavo il filtro nel pesa-filtro ed essiccavo nella stufa di Gay-Lussac fino a peso costante.

Il peso netto del precipitato rappresenta l'insieme dei componenti non disciolti del latte che con un semplice calcolo riferivo a per cento di latte. Togliendo questo dal residuo totale, la differenza rappresenta l'insieme dei componenti disciolti.

Ma se per il mio lavoro, di carattere eminentemente comparativo, io ho dovuto seguire questo procedimento assai lungo, poco pratico, per i laboratori delle città e delle grandi latterie in pratica, sarebbe molto spiccio ricorrere alla determinazione diretta del residuo del filtrato del latte portato a volume e poi evaporato da una parte aliquota di questo filtrato corrispondente a 2 o 5 grammi di latte. Se non che i dati della determinazione diretta sono un poco più alti di quelli ottenuti per differenza, e ciò per cause diverse: anzitutto per le difficoltà di eliminare tutta l'acqua del precipitato caseoso e poi credo per un principio di ossidazione che certi principî solubili devono subire.

Perciò il valore della costante ottenuto per via diretta deve essere leggermente modificato, il che forma argomento delle

ricerche che continuo tuttora e che comunicherò quanto prima insieme ad altre sulla densimetria dei sieri e sulle cause che le fanno variare, per le quali cause io devo concludere che la determinazione diretta dell'estratto solubile del latte è il metodo più sicuro, preciso e semplice per rilevare gli annacquamenti del latte anche più piccoli.

Le numerose osservazioni sulle composizioni dei latti dimostranti il diverso comportamento dei componenti solubili del latte rispetto ai non solubili oltrechè il valore pratico che racchiudono in sè per l'applicazione che possono avere nella ricerca degli annacquamenti assumono anche una grande importanza scientifica per il contributo che portano allo studio dell'origine dei diversi componenti del latte. Esse dimostrano che i materiali disciolti nel latte hanno origine e provenienza tutt'affatto diversa dal grasso e dalla caseina, e non sono per nulla influiti dalle cause che influiscono sulla secrezione lattea. Il sangue cede alle ghiandole un plasma con una data e costante composizione chimica indipendente dal lavoro delle ghiandole stesse, il quale può essere più o meno accentuato per le influenze esterne ed interne assai diverse agenti sugli animali.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 9 maggio 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° Proposta perchè la Società Chimica di Milano assuma il nome di Società Chimica Italiana (Sezione di Milano) e autorizzazione per erigerla in ente morale (2ª Convocazione); 3° Bilancio 1907-1908.

Presidenza del prof. Gianoli. È proclamato socio il dott. Gino Pollacci di Pavia, e sono presentate le domande a soci del prof. Adriano Aducco e del prof. Ubaldo Antony di Milano.

Sulla proposta di costituire una Federazione colle consorelle di Roma e Torino, assumendo il nome di Società Chimica Italiana, Sezione di Milano, il Presidente ricorda che questo progetto era già stato vagheggiato fino dall'epoca della fondazione della Società Chimica di Milano ed alla Presidenza è sembrato che ora convenisse di realizzarlo.

Le ragioni che hanno indotto a caldeggiare questa Federazione sono facili a concepire, quando si riflette ai vantaggi di vedere riunite in sol fascio tutte le forze chimiche del Paese per essere in grado di far valere presso il Governo i propri voti e affermare innanzi al pubblico la importanza sociale che hanno le ricerche dei chimici, le benemerenze dei maestri e la considerazione che meritano i cultori di questa disciplina.

Il Presidente ha esortato coloro, che avrebbero preferita l'autonomia assoluta, a voler far tacere l'orgoglio di aver avuta la precedenza nella fondazione del sodalizio, rispetto alla Società di Roma, ed ha dimenticare che Milano è il cuore della industria chimica italiana. Ha invocato il patriottismo dei colleghi, perchè abbiano a rinunziare alla speranza di farsi centro di attrazione, riconoscendo che è a Roma che devono far capo tutte le manifestazioni nazionali. Disse che non si poteva rifiutare la collaborazione dei chimici delle altre regioni e che la fede nelle forze del sodalizio milanese ed il peso che avrà nelle

discussioni dei problemi industriali, bastano a convincere che l'accordo deve riuscire di grande vantaggio.

Il Presidente ha poi aggiunto che non si tratta di una fusione nel vero senso della parola, ma di accedere ad una Federazione che lega i sodalizi solo in ciò che vi è di elevato nel loro programma, senza imporre alcuna modificazione sostanziale nel loro indirizzo. Affermò che nessuna preoccupazione sarebbe giustificata, sia nel modo di esplicare la propria attività, sia nei riguardi finanziari, poichè la gestione rimarrebbe affatto indipendente. La Federazione non deve avere altra mira che di assicurare la cooperazione delle Società consorelle in tutto ciò che può giovare all'incremento degli studi e dell'industria chimica ed alla tutela degli interessi professionali.

Le modificazioni allo Statuto che la Presidenza ha concretate e che furono approvate all'unanimità sono le seguenti:

" La Società Chimica di Milano assume il nome di Società Chimica Italiana, Sezione di Milano, e dichiara di associarsi alla Federazione delle Società consorelle per tutte quelle manifestazioni che toccano gli interessi della scienza e dell'industria chimica ed il decoro professionale.

" Nei riguardi della propria attività intende di attenersi all'indirizzo fino ad ora seguito e di amministrare il proprio patrimonio in modo indipendente.

" Al Consiglio generale della Società Chimica Italiana, formato dal Presidente e dai Vicepresidenti in carica dei sodalizi consociati, è deferito esclusivamente il cómpito di rappresentare i chimici italiani ascritti alle Società di fronte al Governo ed agli enti pubblici nazionali e forastieri per ciò che concerne le decisioni od i voti emessi dalle singole sedi senza alcuna ingerenza nella gestione rispettiva.

" La Presidenza è autorizzata ad accordarsi colla consorella di Roma perchè i verbali delle sedute ed i riassunti delle memorie lette o presentate dai soci siano pubblicate in un bollettino comune, con un contributo di L. 4 per ogni socio prelevato sulla quota annuale, riservandosi di far oggetto di speciale pubblicazione quelle memorie che a giudizio dell'assemblea saranno giudicate meritevoli. "

La Società era chiamata altresì ad autorizzare la Presidenza per ottenere che la Società sia eretta in ente morale. La opportunità di questa decisione si è resa manifesta per affermare la propria posizione giuridica per la fondazione di premi e per adire a donazioni o lasciti ove la liberalità dei colleghi favoriti dalla fortuna facesse rivolgere un pensiero generoso a favore del sodalizio e per l'incremento degli studi.

L'assemblea ha concesso questa autorizzazione ed ha approvato il bilancio consuntivo del 1907 ed il preventivo per il 1908.

Seduta del 23 maggio 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Giacomo Carrara, sul tema: Sullo stato attuale della questione riguardante la scomposizione degli atomi e la trasformazione degli elementi.

L'interessante conferenza è riportata integralmente nelle comunicazioni originali.

Sono proclamati soci il prof. Adriano Aducco e il prof. Ubaldo Antony.

Seduta del 6 giugno 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza; 2° C. Grimaldi: Influenza sulll'indice degli acidi grassi volatili di alcune sostanze usate per la conservazione dei grassi alimentari; 3° E. Molinari e C. Barosi: I prodotti di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico; 4° Discussione intorno ai provvedimenti per rendere meno disagevole dal punto di vista igienico la vuotura delle camere dei perfosfati.

Presidenza del prof. Gianoli. Il Presidente ha lamentato la morte del dott. Carlo Franzoni, avvenuta il 29 dello scorso mese. Rammentò che nell'officina Bertarelli aveva fatto buona prova, impiantandovi la fabbricazione di alcuni prodotti farmaceutici, e che in appresso aveva avuto la direzione della fabbrica di Calolzio e successivamente quella di Torre dei Passeri per la preparazione dell'acido solforico col processo catalitico. Egli era sceso dalla sua Locarno per combattere le lotte economiche con quello stesso entusiasmo con cui quell'egregia donna che fu la sua genitrice aveva cooperato al trionfo della causa italiana durante il periodo del nostro servaggio. Rispettoso e deferente verso i superiori, fu cortese e buono coi subalterni e lascia di sè grata memoria.

I soci, dolenti della perdita del collega, autorizzano a pubblicare il presente cenno necrologico.

In seguito il prof. Carrara ha segnalato l'atto munificente del dott. Ludwig Mond, il quale ha istituito presso la R. Accademia dei Lincei un premio biennale di L. 10.000, destinato a favorire le ricerche di chimica generale e di chimica fisica. Gli intervenuti votarono all'unanimità il seguente ordine del giorno:

" La Società Chimica di Milano ravvisa nel vistoso premio biennale istituito dal dott. Ludwig Mond, nel nome del prof. Stanislao Cannizzaro, l'omaggio allo scienziato per tanti titoli benemerito della Scuola e della Scienza. Plaude al munifico donatore e affida alla Presidenza l'incarico di farsi interprete dei suoi sentimenti. "

Il Presidente ha poi richiamato l'attenzione sulla decisione presa dalla Commissione consultiva per l'industria agrumaria istituita con decreto ministeriale 11 ottobre 1904 e riformata con altro decreto 12 di-

cembre 1907, la quale ha proposto di assegnare un premio di L. 200.000 per un Concorso per l'impianto in Italia di una grande fabbrica di acido citrico che risponda alle eque esigenze del capitale ed agli interessi collettivi dei produttori.

Pur lodando le buone intenzioni di cui è animata l'Amministrazione centrale, il Presidente non può esimersi dall'esporre i dubbi che furono sollevati nei nostri circoli tecnici sulla opportunità e sulla efficacia che avrà tale premio, non già perchè non meriti incoraggiamento il sorgere di una nuova industria, ma pel timore che il sacrificio non risponda allo scopo a cui mira.

Ove anche si ammettesse che la nuova fabbrica fosse una emanazione dei proprietari degli agrumeti, è facile indurre che non sarà in grado di assorbire che una parte limitata della produzione e che l'azienda non potrà rinunziare ai benefici che le sono offerti dal premio e dalla possibilità di attuare la lavorazione sul luogo stesso di produzione, poichè tali benefici basteranno appena a compensarla del maggior costo del carbone, rispetto alle fabbriche estere, le quali colla loro perfetta organizzazione e cogli impianti ammortizzati muoveranno guerra accanita a qualunque nuova impresa. È logico il prevedere che all'industria agrumaria non accadrà diversamente di ciò che si é verificato nell'industria vinicola, la quale non ha visto migliorati i corsi del cremore e dei residui della vinificazione dopo che furono stabilite le tanto attese fabbriche di acido tartarico e ciò non deve recare meraviglia quando si riflette che i fabbricanti, siano essi nazionali o forastieri, hanno comune l'interesse di acquistare la materia prima al minor prezzo possibile e sono perciò tratti ad un'intesa, che, anche nel caso degli agrumi, non potrà condurre al desiderato miglioramento del mercato.

Chi conosce, poi, come si svolge in Sicilia il commercio degli agrumi, difficilmente può comprendere come riuscirà possibile di rimuovere la causa principale del deprezzamento degli agrumi dovuta agli anticipi che gli speculatori fanno ai proprietari sprovvisti di risorse, i quali, a nostro avviso, non potranno migliorare la loro sorte se non unendosi in vaste associazioni organizzate in modo da meritarsi il credito delle Banche. Poichè al Governo non sarebbe lecito d'ingolfarsi negli impegni di un Consorzio obbligatorio, dopo quello che accadde col zolfo, non si vede migliore rimedio che di favorire la istituzione di Cooperative fra i proprietari, che sappiano sbarazzare il terreno dagli ingordi intermediari e regolare il prezzo del sugo di limone o del citrato di calcio in relazione all'andamento del mercato dell'acido citrico.

Sembra al Presidente che dopo l'insuccesso del preteso trovato Restuccia, per la preparazione dell'acido citrico, che costò all'erario parecchie diecine di migliaia di lire, si dovrebbe andar cauti nell'accogliere i voti dei postulanti che pullulano attorno al Palazzo della Stamperia e non dovrebbero trovar fede le illusioni create ad arte sul valore del provvedimento escogitato, il quale, all'insaputa di chi lo ha

proclamato, potrebbe forse nascondere lo spediente di riattivare temporaneamente qualche vecchia fabbrica, per farvi agire macchine antiquate fino al conseguimento del premio.

Alcuni vorrebbero creare all'industria dell'acido citrico un ambiente tanto favorevole da rendere possibile il monopolio, istituendo un dazio di esportazione sul citrato di calcio ed uno sull'acido citrico che si importa. Ma occorre tener presente che le fabbriche estere rimarranno cospicui compratori della nostra produzione e non è improbabile che, in seguito ad un dazio inconsulto, siano chiamati a fare le spese gli stessi agricoltori che si vorrebbero beneficare.

La Società Chimica di Milano udite le considerazioni sopraesposte, affida ad una speciale Commissione lo studio dei provvedimenti che nell'interesse dell'industria agrumaria italiana converrebbe di propugnare.

In seguito fu data lettura della memoria presentata dal dott. Carlo Grimaldi del Laboratorio chimico compartimentale delle Gabelle di Verona, sulla influenza che alcune sostanze impiegate per la conservazione dei grassi alimentari esercitano sull'indice degli acidi grassi volatili.

Il prof. Molinari ha esposto le ricerche istituite colla collaborazione del dott. Barosi sui prodotti di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico.

Il prof. Gianoli ha passato poi in rivista i progressi realizzati nei procedimenti per migliorare le condizioni igieniche delle fabbriche di perfosfato. Tutte e tre ie note son riportate per intero nelle Comunicazioni originali.

Da ultimo venne data comunicazione di una memoria presentata dal dott. Biginelli, in risposta ad una comunicazione sui veri e falsi tannati di chinino fatta dal dott. Muraro. A questa memoria replicherà di nuovo il dott. Muraro.

Seduta del 20 giugno 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del dott. Giovanni Malfitano dell'Istituto Pasteur di Parigi, sul tema: “ Ricerche fisico-chimiche sull'idrato ferrico colloidale. — Saggio di una definizione della struttura micellare. „

Comunicazioni originali

SUGLI ESPEDIENTI
E SULLE REAZIONI PIÙ IMPORTANTI
APPLICATE RECENTEMENTE
NELLA STAMPA E NELLA TINTURA DEL COTONE.

Conferenza del prof. **Antonio Sansone**

tenuta l'11 aprile 1908.

La storia della tintoria e della stampa dei tessuti in questi ultimi 50 anni è strettamente collegata a quella dei coloranti artificiali e conseguentemente al progresso della chimica organica; ogni progresso o cambiamento nei processi di tintura o di stampa essendo dovuto ad applicazioni di scoperte scientifiche, sia di nuove serie di coloranti, sia di nuove reazioni.

Le invenzioni meccaniche hanno certo aiutato possentemente lo sviluppo delle industrie tintorie, ma solo in pochi casi esse hanno creato nuovi processi e nuove applicazioni; il progresso è stato conseguito quasi esclusivamente dalle scoperte chimiche.

Le scoperte brillanti nella chimica dei coloranti artificiali e l'applicazione di esse nella pratica hanno avuto una grande influenza sul progresso della scienza chimica pura ed applicata, in ispecie su quella dei composti di carbonio; ramo che è stato studiato colla massima cura, non solo dagli scienziati, ma anche nei laboratori scientifici annessi alle grandi fabbriche di coloranti.

Difatti possiamo affermare che la chimica organica non avrebbe fatto i progressi conseguiti senza l'ausilio delle ricerche scientifico-industriali delle fabbriche di colori.

Coi cosidetti *colori di anilina*, dapprima introdotti nell'industria, i chimici e coloristi della passata generazione credevano

d'esser giunti a qualche cosa di veramente meraviglioso che era impossibile sorpassare; eppure allora si era solamente all'inizio. Più tardi colla classica scoperta dell'*alizarina artificiale*, poi dei *coloranti azoici all'acido*, dei *colori diretti* o *sostantivi*, dell'applicazione del *nero di anilina*, della produzione sintetica dell'*indigotina* e dell'introduzione dei *coloranti allo zolfo* o *al solfuro* si poteva credere che eravamo giunti all'apice dello sviluppo della produzione dei coloranti artificiali e che non era possibile andar oltre.

Di pari passo colle scoperte scientifiche e le applicazioni pratiche si estendeva l'impiego dei coloranti artificiali nelle industrie tintorie e si compieva una vera rivoluzione nella tintoria e nella stampa dei tessuti; allo stesso tempo si andavano man mano creando, sviluppando le fabbriche di materie coloranti artificiali che specialmente in Germania e fino ad un certo punto in Isvizzera (in minor grado in Inghilterra ed in Francia) sono poi arrivate a quella grande importanza e a quello sviluppo che noi constatiamo oggigiorno.

Difatti le fabbriche tedesche contano i loro chimici a centinaia, i loro operai a migliaia ed i loro capitali a decine di milioni di lire [1] con una produzione che si conta pure per centinaia di milioni all'anno.

Quale differenza fra queste grandiose fabbriche e quelle che noi, chimici e coloristi, conoscevamo e visitavamo verso il 1874-75!

Quale differenza fra stabilimenti e laboratorî modesti d'un tempo cogli stabilimenti moderni, dove vi sono in alcuni casi veri palazzi per gli studi commerciali e specialmente per i laboratorî destinati alle ricerche scientifiche e per i saggi di tintura e di stampa che controllano le fabbricazioni e studiano nuove applicazioni dei prodotti!

Se diamo pure uno sguardo retrospettivo alle *reazioni chimiche* che hanno trovato impiego nella produzione di nuovi coloranti o serie di coloranti, saremo meravigliati nel vedere

---

[1] Nella mia nuova opera tedesca: *Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks und verwandter Industrien* (II Supplemento all'opera di Lauber sulla *Stampa dei Tessuti*) ho raccolto statistiche interessanti del personale nelle principali fabbriche.

come il grandioso edificio della fabbricazione sia basato su poche, anzi pochissime reazioni e processi chimici principali. Non è qui il caso di occuparci della fabbricazione delle materie coloranti artificiali, nè della loro classificazione scientifica, basata sulla costituzione molecolare dei coloranti; in questa nota intendiamo occuparci esclusivamente delle applicazioni ed in ispecial modo delle recenti applicazioni di coloranti e dei mezzi pratici adoperati nei principali processi della tintura e stampa del cotone.

Se noi consideriamo la costituzione molecolare dei coloranti, li possiamo classificare, secondo la teoria di Witt, a seconda del gruppo *cromoforo* che essi contengono.

Tale classificazione, però, se è interessante dal punto di vista teorico e cioè della chimica organica, come pure dal punto di vista del chimico delle fabbriche di materie coloranti e anche da quello del colorista investigatore e ricercatore delle stamperie di tessuti, non ha molta importanza dal lato pratico di applicazione.

Per questa, cioè per l'applicazione o per l'impiego industriale in genere, è molto più importante classificare i prodotti sulla base dell'*auxocromo,* come è chiamato dal Witt, o del *gruppo salificabile* che rende il colore applicabile industrialmente.

Ci limiteremo qui all'accenno delle reazioni chimiche solo sotto questo punto di vista.

***

Le materie coloranti già scoperte e suscettibili di applicazione si contano a migliaia; per fortuna però le fabbriche stesse, dopo un accurato studio nei loro laboratorî di tintura e di stampa, ne fanno una cernita riducendole ad un numero limitato, ma sempre abbastanza esteso per creare al pratico gravi difficoltà per la scelta.

Per ciò che riguarda i metodi di applicazione, le materie coloranti che sono in commercio si possono classificare in pochi gruppi o classi; ciò che facilita assai il cómpito del tintore, del colorista e dell'industriale. Ora questa classifica pratica coincide con poche reazioni, corrispondenti alla composizione chimica dei coloranti.

Infatti, le classi più importanti si riassumono nelle seguenti:

1° *I colori di anilina.* Sono generalmente basi della costituzione dell'ammoniaca derivate dal tri o difenilmetano e col gruppo salificabile NH_2. Il prodotto commerciale è generalmente il cloridrato.

L'applicazione si fonda appunto sul fatto che la base colorante col mezzo del NH_2 si combina all'*acido tannico* per formare sulla fibra un doppio tannato insolubile di antimonio e di colorante.

2° *I coloranti di alizarina*, sia derivati dall'antracene, sia da altri prodotti, contengono generalmente il gruppo o radicale di applicazione OH (ossidrile), in alcuni casi anche il gruppo $COOH$ (carbossilico) col mezzo dei quali si formano sulla fibra alizarati, o altre combinazioni, cogli ossidi metallici, principalmente di cromo e di alluminio.

3° *I coloranti azoici*, tutti prodotti che hanno origine dalla reazione fondamentale della diazotazione, contenenti il cromoforo $N = N$, si dividono in due grandi sottoclassi, cioè in quella dei coloranti acidi per lana, che non hanno però quasi alcuna importanza pel cotone, e nei *coloranti diretti* o sostantivi, che hanno grande valore per le fibre vegetali.

In tutti i coloranti azoici è il gruppo solfonico HSO_3 (in alcuni casi vi sono più gruppi solfonici) che rendono il prodotto salificabile ed applicabile, nel caso della lana, in bagno acido e, nel caso del cotone, sotto forma di solfonato di sodio del colorante.

I colori azoici formati *direttamente sulla fibra*, come il *rosso di paranitroanilina*, *granata di naftilamina*, ecc., non seguono questa regola essendo veramente dei precipitati formati sul cotone.

4° *Il nero di anilina* per il suo modo di applicazione forma una classe a sè, perchè si forma pure direttamente sulla fibra col processo di ossidazione, costituendo un precipitato insolubile e stabile.

5° L'*indaco*, cioè l'*indigotina* e gli altri colori fissati sulla fibra per *riduzione*.

Fino a pochi anni fa l'indaco era quasi il solo colore di riduzione; ora ne abbiamo parecchi, anzi ne abbiamo diverse classi, d'introduzione abbastanza recente, che sono della massima importanza scientifica ed industriale.

* * *

I metodi di applicazione delle materie coloranti fondati sulla riduzione hanno acquistato in questi ultimi tempi una grande importanza.

Nel caso dell'indaco, nell'antichissimo e ben noto processo di preparazione del *tino d'indaco*, l'aggiunta dell'idrogeno in-

genera il gruppo *OH* (ossidrile) che è l'*auxocromo* o gruppo salificabile. Ed è infatti col mezzo di esso che si ottiene la soluzione dell'indaco ridotto in un alcali per formare un sale solubile e perciò un tino d'indaco non è altro che una soluzione di un sale alcalino dell'*indaco bianco*.

Quando s'impregna il cotone con questa soluzione, coll'esposizione susseguente all'aria, avviene la riossidazione dell'*indaco bianco* in *indaco bleu* o *indigotina* e cioè: l'indaco bleu o azzurro d'indaco viene così ripristinato e fissato in modo permanente nei pori della fibra, l'alcali libero si elimina nei lavaggi, in parte già convertito in carbonato sodico per l'azione della anidride carbonica dell'aria.

Come si comprende, la natura e la struttura della cellulosa del cotone non sono senza influenza nel processo di attrazione della materia colorante, ma questo campo, che riguarda la teoria generale della tintura, non è completamente elucidato e perciò non è il caso di occuparcene.

Passiamo ora rapidamente in rivista alcuni dei prodotti o meglio della classe dei prodotti di maggior importanza introdotti recentemente nelle industrie tintorie.

I *coloranti indantrene*, introdotti dalla *Badische Anilin und Soda Fabrik* da alcuni anni vengono considerati come appartenenti alla classe dei colori di *alizarina*, perchè per la maggior parte derivati dall'*antracene* e perchè danno anche colori solidi sul cotone.

Per la loro applicazione essi però sono coloranti di riduzione ed appartengono perciò alla classe dell'indigotina. Difatti tutti questi colori indantrene che sono ora abbastanza numerosi e fra i quali si contano, non solo i *bleu*, ma anche dei violetti, dei verdi, grigi, bruni, gialli, ecc., si applicano col processo di riduzione adoperando idrosolfito e soda caustica per il bagno di tintura.

Non è il caso di occuparci qui della costituzione molecolare di questi prodotti, tanto più che essa non è stata definitivamente determinata; basta solamente accennare che in alcuni casi i prodotti vengono ottenuti dall'amido-antrachinone per fusione colla soda caustica, posseggono quindi gruppi *OH* salificabili e perciò applicabili in bagni alcalini.

Questa classe di coloranti riesce di grande importanza scientifica ed industriale, perchè ha aperto il campo a nuove ricerche ed alla produzione di azzurri che, oltre all'essere bellissimi, resistono alla luce, agli acidi, agli alcali e specialmente al *cloro* (cioè agli ipocloriti) e possono quindi adoperarsi negli articoli tessuti o stampati che debbono resistere al candeggio.

Il loro prezzo finora elevato ed alcune difficoltà nell'impiego ne restringono però fino ad un certo punto l'applicazione.

Coloranti algol delle *Farbenfabriken* vorm. *Fr. Bayer di Elberfeld*, sono anche coloranti di riduzione e si hanno rossi o rosa non molto vivaci, ma solidi e bleu e azzurri, verdi, ecc.; tutti applicabili in tintura col processo dell'idrosolfito o con bagno ridotto col mezzo del glucosio in presenza di soda caustica.

Secondo le esperienze eseguite dal dott. Caberti, assieme al dott. Della Valle ed al sig. Edoardo Colli, i coloranti *algol* si applicano in tintura col processo dell'idrosolfito, mentre per la stampa si ottengono migliori risultati col processo della Badische per riduzione con solfato ferroso e sale di stagno e passaggio di soda caustica.

Dei coloranti *ciba, della Società per l'industria chimica di Basilea*, sono interessanti due varietà di azzurri che sono prodotti alogeni dell'indigotina, ottenuti mediante il trattamento col bromo.

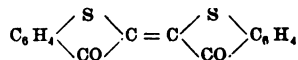
Già da parecchi anni si conoscevano prodotti ottenuti introducendo uno o più atomi di bromo, cloro o iodio nella molecola dell'indigotina; io nel 1902 mi occupai dell'applicazione del *bromindaco* scoperto dal dott. Rathgen di Amburgo che offriva qualche difficoltà nel processo di corrosione. Dalle prove in piccolo risultò che la corrosione potevasi eseguire col noto processo al cromato di Camillo Kochlin, ma che richiedevasi una temperatura più elevata nel susseguente bagno di acido solforico e di acido ossalico, ciò che rendeva naturalmente anche più pericolosa l'alterazione della fibra. Esperimenti in grande furono fatti dal dott. Caberti e dai suoi assistenti nella stamperia Ogna collo stesso processo e con risultati abbastanza soddisfacenti.

Esperimenti in grande collo stesso prodotto furono pure eseguiti nella stamperia della Società Ernesto De Angeli alla Maddalena a Milano ed i campioni a disegni bianchi su fondo bleu di bromo indaco col bianco bellissimo furono ottenuti col processo di corrosione mediante il clorato e esposizione al vapore.

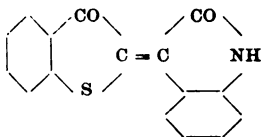
***

Il rosso tioindico B scoperto dal Friedländer e messo in commercio dalla ditta Kalle e C. forma il tratto d'unione fra i coloranti dell'indigotina e quelli della classe allo zolfo o al sol-

furo e infatti è indigotina in cui il gruppo imidico (*NH*) è rimpiazzato da un atomo di zolfo.

$$C_6H_4\langle{}^{S}_{CO}\rangle C = C\langle{}^{S}_{CO}\rangle C_6H_4$$

È un rosso violaceo poco vivace, ma solidissimo ai lavaggi, agli acidi, alla luce e resistentissimo al cloro. Come è già detto, si applica nello stesso modo come l'indigotina, tingendo in tino preparato coll'idrosolfito e colla soda caustica.

Scarlatto tio-indaco R è un indaco asimmetrico di costituzione simile a quella dell'indirubina o rosso d'indaco.

CO CO
C = C NH
S

Anche questo colorante non dà tinte molto brillanti su cotone, ma è pure solidissimo.

Se non possiamo dire che con questi due rossi si è raggiunta la possibilità di rimpiazzare il rosso fino, il risultato è però interessante, poichè servirà di base ad altre ricerche che probabilmente porteranno alla meta desiderata.

Siccome nella molecola del rosso scarlatto tioindaco è possibile introdurre uno o più atomi di bromo, cloro, ecc., nei nuclei benzenici laterali, così si possono ottenere e si sono difatti ottenuti altri coloranti appartenenti per il loro impiego alla classe dell'indaco.

I coloranti allo zolfo. — Fino dai primordi dell'introduzione di questi coloranti nella tintoria, mi occupai di applicarli nella stampa dei tessuti e verso il 1900, in unione colla Società inglese The Clayton Aniline Co., feci brevettare un processo per questo scopo. La riuscita non fu quella sperata perchè non esistevano in commercio prodotti puri come ora, quali occorrono per la stampa dei tessuti.

Negli ultimi tempi, essendo riuscito alla ditta Leopold Cassella e C.° di fabbricare prodotti puri, concentrati e solubili, anche l'applicazione alla stampa potè essere realizzata ed il ricco campionario di questa Ditta dimostra quanto estese siano le applicazioni.

I coloranti allo zolfo, la cui costituzione non è ancora definitivamente stabilita, contengono, come dal loro nome, uno o

più atomi di zolfo nella molecola ed all'introduzione appunto di questo elemento (zolfo) sono dovute le proprietà interessanti di questi coloranti che danno al cotone tinte solidissime al lavaggio, alla luce, agli acidi, ma di poca resistenza al cloro.

Però negli ultimi tempi sono stati introdotti coloranti allo zolfo dotati di resistenza sufficiente anche al cloro ed infatti il rosso e scarlatto tioindaco più sopra accennati sono di ottima resistenza al candeggio. Tutti i coloranti allo zolfo ordinari si applicano col processo di riduzione, cioè per tintura, coll'aiuto del solfuro di sodio $Na_2 S$ e per stampa coll'idrosolfito.

***

Questo reattivo, che ha raggiunto tanta importanza, fu scoperto dallo Schützenberger che lo applicò pel primo alla preparazione del tino d'indaco.

Il prodotto è divenuto di uso generale dopo che si è trovato modo di prepararlo allo stato solido ed in condizioni da poterlo conservare per un certo tempo.

Tre fabbriche si sono occupate in modo speciale della preparazione di questi idrosolfiti secchi e cioè: la Badische Anilin & Soda Fabrik che vende la *rongalite;* le Fabwerke Meister Lucius & Brüning, Höchst, l'*idrosolfito NF;* Leopold Cassella e Co., l'*iraldite.*

La conservabilità di questi prodotti è dovuta specialmente al fatto che sono composti doppi di idrosolfito coll'aldeide formica, i quali sono maggiormente adatti per la stampa, perchè si possono introdurre nei colori da stampa senza decomporsi alla temperatura ordinaria e spiegano la loro azione al disopra di 70° C. e specialmente coll'azione del vapore.

I *principali impieghi dell'idrosolfito* sono i seguenti:

1° per la preparazione dei tini d'indaco o tini da indantrene;

2° per la stampa diretta dell'indaco, dei coloranti di indantrene, dei coloranti allo zolfo e per tutti i colori di riduzione;

3° *per le corrosioni* in bianco e colorate, cioè per ottenere disegni bianchi o colorati stampando un corrodente allo idrosolfito in dati punti per distruggere i colori precedentemente applicati su tessuti.

Delle proprietà di corrodere i colori, furono fatte negli ultimi tempi estese, interessanti applicazioni nella stampa dei tessuti e cioè principalmente pel rosso paranitroanilina, pel granata

di alfa-naftilamina per altri colori azoici formati direttamente sulla fibra.

La *corrosione* del granata o bordeaux di naftilamina è stata un'interessante conquista dei coloristi di questi ultimi tempi e vi si è giunti adoperando dei prodotti solfonici nella preparazione assieme col naftolo.

Interessante è l'espediente a cui si è ricorsi per ottenere la perfetta corrosione in bianco del granata, che consiste nell'aggiunta al corrodente di altri prodotti, o materie coloranti, come il rosso d'indulina, l'antrachinone. Secondo il recente processo del dott. Haller, si corrode il bleu indaco aggiungendo sapone oltre all'idrosolfito nella pasta da stampare.

Alla riuscita dei processi accennati hanno contribuito i perfezionamenti introdotti negli apparati per vaporizzare i tessuti.

Le difficoltà che si dovettero vincere furono specialmente dovute alla presenza di aria negli apparati di vaporizzazione.

Si è raggiunto lo scopo modificando l'introduzione e l'uscita dei tessuti nei vecchi apparati di Mather & Platt, e valendosi di vapore soprariscaldato.

* * *

Coloranti della classe della gallocianina. — Questi coloranti che sono generalmente classificati colle alizarine perchè si fissano sul cotone per stampa col mezzo di mordenti, in special modo con mordenti di cromo, permettono di ottenere tinte violette e bleu, alcune delle quali solide e di grande vivacità. Della preparazione si occupano le Farbwerke già Durand & Huguenin di Basilea che già da anni lavorano in queste campo e le Ferbenfabriken già Fr. Bayer & C°.

Come si vede, i coloristi ed i fabbricanti di materie coloranti realizzano ognora nuove conquiste anche nei campi nei quali sembrava che tutto fosse sfruttato e l'attività è tanto intensa che l'avvenire ci riserva senza dubbio altre sorprese.

UNA NUOVA REAZIONE DEI PETROLI.

Comunicazione di **E. Molinari** e **P. Fenaroli**
fatta nella seduta del 25 aprile 1908.

Le lunghe discussioni sull'origine dei petroli hanno condotto alla conclusione, oramai dimostrata quasi all'evidenza, che i petroli si sono formati dalla decomposizione della fauna e della flora marina di epoche molto lontane da noi, per effetto del calore e della pressione, e probabilmente furono le sostanze grasse che più abbondantemente presero parte a quella formazione. Guida ultima per giungere a queste conclusioni fu l'attività ottica di quasi tutti i petroli (sono destrogiri) studiata da *Rakousine*, il quale ha potuto così dimostrare con sicurezza l'origine organica ed escludere l'origine inorganica sintetica che non può condurre a sostanze otticamente attive.

In base all'attività ottica, si è anche andati a cercare quali sostanze meglio si sarebbero prestate alla formazione dei petroli greggi attivi, se quelle vegetali o quelle animali (1).

L'ipotesi più accreditata sta per l'origine animale (2), per quanto non sia escluso in molti casi un'origine mista animale e vegetale.

Secondo *Neuberg* (1905-1907) l'attività ottica è data dagli acidi grassi, prodotti di scomposizione idrolitica degli amidoacidi provenienti dalla putrefazione delle sostanze albuminoidi, mentre invece secondo *Marcusson* (1906-1908) (3) l'attività ottica dei petroli proviene prevalentemente dai prodotti di scomposizione destrogiri delle colesterine animali (levogire) che si sono accumulate nei grassi dopo la putrefazione degli organismi animali (e vegetali); grassi che, sotto l'azione del calore e di forti pressioni — come si saranno verificate negli antichi strati geologici della nostra terra — hanno generato gli svariati e numerosissimi idrocarburi componenti il petrolio greggio. *Engler* infatti (1888-1901 e 1907) (4) ottenne un liquido simile al petrolo, anche

---

(1) C. Engler, Die neueren Ansichten über die Eutsthung des Erdöles - Berlin, 1907.
(2) Walde, *Chem. Centralb.*, 1906, II. pag. 154.
(3) Engler, *Chem. Centralb.*, 1906, II, pag. 1017.
(4) Marcusson, *Ch. Zeitung*, 1908, pag. 377 e 391.

nelle sue proprietà ottiche, distillando a caldo e sotto pressione degli olii di pesce.

L'interpretazione del Marcusson, che ammette nei petroli naturali la presenza della colesterina o più facilmente dei suoi prodotti di decomposizione, sembrerebbe confermata dalla reazione cromatica di *Tschugajew* (1), con alcuni petroli e basata sulla formazione di un composto roseo o rosso per l'azione dell'acido tricloroacetico sulla colesterina.

Circa la costituzione degli svariatissimi idrocarburi che compongono il petrolio greggio naturale delle varie qualità e provenienze, si sono potute anzitutto distinguere, da lungo tempo e con sicurezza, due classi principali di sostanze: gli idrocarburi saturi a catena aperta (specialmente nei petroli americani) e gli idrocarburi ciclici o naftenici (specialmente nei petroli russi). Oltre a questi componenti principali però non mancano gli idrocarburi non saturi, olefinici (Birmania e California), acetilenici, e molto spesso anche aromatici; di questi ultimi dobbiamo notare specialmente il benzolo coi suoi omologhi, il cimolo, lo pseudocimolo, il mesitilene, che furono riscontrati ed isolati da moltissimi petroli naturali.

Avendo noi studiato l'azione dell'ozono su numerosi composti organici non saturi ed avendo anche recentemente determinato il numero d'ozono di diverse colesterine, di cui conoscemmo quindi la proprietà dei corrispondenti ozonuri, ci sembrò interessante sottoporre i petroli all'azione dell'ozono per cercare di portare un modesto contributo allo studio della formazione e costituzione dei petroli stessi.

Abbiamo fatto agire l'ozono sopra alcuni petroli greggi e su alcuni raffinati, tenendo sempre di mira, durante le nostre ricerche anche l'attività ottica, perchè diverse sostanze otticamente attive contengono delle doppie legature e quindi devono reagire coll'ozono (per es. la colesterina ed altre).

Ora appunto i petroli greggi naturali, ed i rettificati del commercio, trattati con aria ozonizzata (2), fissano l'ozono come

---

(1) Rakusin, *Chem. Centralb.*, 36, 1906, II, pag. 1651.

(2) Le reazioni qui esposte sono effettuate tutte con aria ozonizzata, anche quando dicesi per brevità ozono. L'ozonizzatore che ci ha servito è del tipo Siemens-Halske a 4 tubi di Berthelot. La corrente d'aria ozonizzata viene prima dell'uso lavata con Na OH diluita, per fissare i vapori nitrosi, eppoi seccata con acido solforico concentrato.

è dimostrato dall'aumento di peso del petrolio stesso: però mentre dapprima questo aumento è relativamente rapido, dopo un po' rallenta assai ma non si arresta ad un limite preciso.

Per quest'ultimo motivo non è possibile determinare un vero *numero d'ozono complessivo* [1], perchè unitamente all'addizione di O_3, si ha in piccola parte anche l'ulteriore ossidazione di alcuni prodotti, come appare dalla formazione di acidi nel petrolio e da quantità apprezzabili di CO_2 che, dopo un trattamento prolungato, si riscontrano nella corrente d'ozono che ha attraversato il petrolio. Infatti i tentativi eseguiti in proposito su vari petroli rumeni nelle più svariate condizioni non ci hanno permesso di giungere a numeri d'ozono complessivi costanti.

Trattando invece con ozono la porzione che bolle fra 135° e 295° di un petrolio di origine russa che si vende a Milano col nome di " *Adriatic* " abbiamo potuto constatare la formazione abbastanza facile di un prodotto insolubile nel petrolio stesso, che precipita man mano che si forma.

Questo precipitato fioccoso bianco comincia a formarsi in modo evidente solo dopo un'ora circa da che si fa agire l'ozono sul petrolio, ad una temperatura di circa 10°. Tali fiocchi sono costituiti da una sostanza poco stabile, che ad una temperatura di poco superiore ai 10° si trasforma rapidamente in un liquido vischioso densissimo, intensamente colorato in rosso bruno. Il precipitato formato come detto sopra, fu raccolto sempre a bassa temperatura su filtro secco, eppoi lavato con etere di petrolio che bolle sotto i 40°.

Dopo ripetuti lavaggi per decantazione e filtrazione, esso costituisce una polvere debolissimamente giallo-rosata, solubile a freddo in etere, solubilissima in cloroformio e benzolo, senza decomporsi. Da questi solventi essa precipita di nuovo a grumi, quasi perfettamente indecomposta per aggiunta di etere di petrolio.

Dopo alcuni giorni a bassa temperatura, dopo alcuni minuti a 20°, istantaneamente a 45°-50°, essa si arrossa e rammollisce (senza sviluppo di gas) e scaldata sulla lamina di platino, dapprima fornisce quella sostanza rossa, la quale a sua volta, ad una temperatura non molto elevata, entra in rapida decomposizione con piccola esplosione.

La sostanza rossa che deriva dall'ozonuro polverulento del petrolio, si decompone vivamente, ma senza esplosione, quando venga scaldata lentamente verso i 105°, e allora fornisce una

---

...ABOLI, *Gazz. Chim. Ital.*, II, 292 (1906).

sostanza bruna resinosa insolubile in etere di petrolio, solubile invece in etere, benzolo, acido acetico e solubilissima in cloroformio. Queste soluzioni hanno una spiccata fluorescenza giallo verdastra. Preparata di fresco dà debolmente la reazione delle aldeidi col reattivo di Schiff, che non si ottiene però se la sostanza è un po' vecchia: trattata con soda imbrunisce e vi si discioglie parzialmente dando odore terpenico; dalle soluzioni alcaline, riprecipita per acidificazione.

L'ozonuro polverulento bianco, trattato con JK in soluzione alcoolica a bassa temperatura, dà immediatamente formazione abbondante di iodio libero, come l'ozonuro dell'acido oleico e della trioleina [1]. La sostanza rossa libera pure dell'iodio dall'JK, ma solo dopo lungo tempo o con lieve riscaldamento. Ciò fa pensare che vi sia forse contenuto ancora un po' di ozonuro indecomposto. La sostanza bruna che si ottiene alla fine, dopo riscaldamento dell'ozonuro a 105°, non libera più affatto iodio dall'JK.

***

Dopo questi primi risultati abbiamo anzitutto cercato di stabilire se fossero eventualmente i prodotti otticamente attivi quelli che ci fornivano l'ozonuro sopradescritto. Abbiamo però subito osservato che l'attività ottica del petrolio impiegato (+ 0°,07 sotto uno spessore di 100 mm.), si è conservata inalterata nel petrolio rimasto dopo eliminazione dell'ozonuro, tal quale o dopo lavato con soda diluita, allo scopo di asportare le sostanze acide formatesi in seguito all'azione dell'ozono. Probabilmente adunque i prodotti otticamente attivi o non prendono parte affatto, o solo minimamente alla formazione dell'ozonuro.

A causa della poca stabilità di questo ozonuro non trovammo alcun mezzo di purificazione e perciò ci siamo dovuti accontentare di analizzare direttamente il prodotto ottenuto dopo lavaggio accuratissimo con etere di petrolio freddo (p. eboll. $< 40°$) ed essiccazione rapida nel vuoto a bassa temperatura (4°-6°) in presenza di paraffina per eliminare più facilmente il solvente.

Abbiamo poi eseguito delle prove di precipitazione frazionata di questa sostanza dal petrolio, separandola in varie porzioni man mano che si formava, nei successivi intervalli di tempo per azione dell'ozono sul petrolio. Così potemmo constatarne la composizione costante durante tutto il periodo di pre-

---

[1] *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1907, pag. 154.

cipitazione (che richiede per un centinaio di grammi di petrolio un paio di giorni almeno, lavorando col nostro apparecchio) e ciò farebbe pensare ad una sostanza unica [1].

Difatti la prima frazione di sostanza, precipitata dopo 4 ore di trattamento con ozono, lavata come detto sopra ed essiccata nel vuoto in presenza di paraffina, fornì in due combustioni successive i seguenti risultati:

I. gr. 0,2186 di sost. fornì gr. 0,5074 di CO_2 e gr. 0,1318 di H_2O

II gr. 0,2102 di sost. fornì gr. 0,4818 di CO_2 e gr. 0,1212 di H_2O; da cui

	I (2^h di essiccatore col vuoto)	II (5^h di essiccatore col vuoto)
C	63,31 %	62,52 %
H	6,70 „	6,46 „

In queste due combustioni, come nelle due successive, la prima eseguita ha dato per il carbonio valori un po' più elevati, dovuti probabilmente a traccie minime di solvente (etere di petrolio) trattenute dall'ozonuro che è rimasto meno a lungo nell'essiccatore e nel vuoto. Questo inconveniente non è facile evitarlo, perchè siamo stati costretti ad analizzare la sostanza appena preparata per prevenirne la decomposizione.

Dopo eliminazione completa per filtrazione di questo primo precipitato e successivo trattamento con ozono del petrolio residuo, per altre tre ore, si ottenne una seconda frazione di ozonuro.

I gr. 0,2031 di questa sostanza, separata nel solito modo, fornì gr. 0,4774 di CO_2 e gr. 0,1174 di H_2O;

II gr. 0,2064 di sost. fornì gr. 0,4774 CO_2 e gr. 0,1215 H_2O da cui si calcola:

	I	II (15^h nel vuoto)
C	64,14 %	63,08 %
H	6,50 „	6,60 „

---

[1] Oltre a questo ozonuro insolubile può darsi che se ne formino anche altri, i quali restano disciolti nel petrolio, del che ci accerteremo in seguito. Ad ogni modo possiamo fin d'ora asserire che il petrolio filtrato dall'ozonuro, nel quale l'ozono aveva agito per breve tempo (e che quindi presentava una reazione acida debolissima e perciò non doveva tener disciolto che tracce minime di ozonuro insolubile già studiato), trattato con JK in soluzione alcoolica, libera abbondante iodo e quindi è probabile la presenza di qualche ozonuro solubile.

Una terza frazione di ozonuro ottenuta per nuovo trattamento di tre ore diede per gr. 0,2126 di sost. gr. 0,4910 CO_2 e gr. 0,1219 H_2O pari a

C 63,00 % (24^h nel vuoto)
H 6,43 „

Infine una quarta frazione ottenuta in un trattamento successivo di sei ore diede per gr. 0,2098 di sostanza gr. 0,4810 CO_2 e gr. 0,1273 H_2O, pari a

C 62,53 %
H 6,81 „

Per vedere se la miscela di queste varie frazioni di ozonuro, precipitate tutte in una volta, conduceva ancora agli stessi risultati, abbiamo trattato una nuova porzione del primitivo petrolio per dieci ore con ozono.

Questo nuovo ozonuro ci fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2059 di sostanza diede gr. 0,4811 CO_2 e gr. 0,1214 di H_2O pari a

C 63,74
H 6,62

Il peso molecolare di questo ozonuro, determinato crioscopicamente con acido acetico, non potè essere sufficientemente rigoroso, perchè alla temperatura di fusione di questo solvente (16°,6), la velocità di decomposizione dell'ozonuro non è indifferente (ammettendo, come pare, che la causa della decomposizione dipenda unicamente dalla temperatura e non anche dalla azione dell'acido).

Gr. 0,4790 di ozonuro sciolti in gr. 19,86 di acido acetico ne abbassarono immediatamente il punto di congelamento di 0°,255, dopo pochi minuti di 0°,265, per aggiunta successiva di gr. 0,4860 di sostanza, l'abbassamento ammontò a 0°,30 — 0°,32 — 0°,39 — 0°,40 — 0°,553 in successivi intervalli di tempo.

Da questi si calcola un peso molecolare di 369 che degrada a 355, 318, 298, 245, 239, 173 e non si arresta nemmeno a questo limite.

D'altra parte il benzolo usato come solvente crioscopico, che non offre questo inconveniente dell'elevata temperatura, agisce spiccatamente come polimerizzante di questa sostanza, ad una concentrazione dell'1,840 % l'abbassamento è di 0,195° da cui

si calcola un peso molecolare 481, alla concentrazione 3,982 $^0/_0$ con un abbassamento di 0°,385 il peso molecolare è 528.

Dato questo, il peso molecolare del nostro ozonuro deve verosimilmente giacere fra 369 e 481.

Per meglio precisare questo valore abbiamo creduto di poterci appoggiare alla variazione del *peso molecolare medio del petrolio*, prima e dopo separazione dell'ozonuro, tenendo conto del percento dell'ozonuro formato. Il peso molecolare medio del petrolio impiegato è più elevato del peso molecolare medio del petrolio residuo separato dall'ozonuro, lavato con soda per asportare i prodotti acidi disciolti, lavato con acqua ed essiccato su $Ca\,Cl_2$ fuso [1]. Difatti l'abbassamento crioscopico di gr. 15,415 di benzolo per addizione di gr. 0,7787 di petrolio, trattato in corrente d'aria come detto nella nota, fu di 1°,389 che conduce ad un peso molecolare 193, come pure l'aggiunta di altri gr. 0,3643 di petrolio con un abbassamento di altri 0°,626 conduce ad un peso molecolare 193.

Invece gr. 0,5297 di petrolio residuo dell'ozonizzazione, lavato ed essiccato, sciolti in gr. 14,93 di benzolo, producono un abbassamento crioscopico di 1°,05, da cui si ricava un peso molecolare 172, per aggiunta di altri gr. 0,2820 di petrolio, l'abbassamento aumenta a 1°,552 ed il peso molecolare a 179 e per l'aggiunta di altri gr. 0°,2439 di petrolio a 1°,970 con un peso molecolare 183.

D'altra parte gr. 62,51 del nostro petrolio fornirono gr. 7,42 di ozonuro precipitato, pari all'11,87 $^0/_0$ del petrolio stesso.

Ora detraendo da questa percentuale il 30 $^0/_0$ del suo valore, che è il contenuto in ossigeno dell'ozonuro, come appare dalle combustioni precedenti, risulta che il petrolio combinato a formare l'ozonuro è almeno l'8,31 $^0/_0$ del petrolio impiegato; e, se il peso molecolare medio del petrolio stesso è diminuito per questa eliminazione da 193 a 179 (valore medio) vorrà dire che il peso molecolare medio della porzione di petrolio che ha reagito sarà

$$\frac{(193 \times 100) - (179 \times 91,69)}{8,31} = 347$$

Questo calcolo conduce a risultati poco precisi, i quali pur tuttavia confermano il peso molecolare elevato, non solo del-

(1) Durante l'ozonizzazione il petrolio perde dei prodotti volatili trascinati dalla corrente d'aria ozonizzata. Per poter avere il peso molecolare medio del petrolio non ozonizzato in condizioni confrontabili col petrolio ozonizzato, il primo venne previamente trattato con una corrente d'aria di eguale durata e intensità di quella ozonizzata.

l'ozonuro stesso, ma anche degli idrocarburi che lo hanno generato. A maggior conferma di questi risultati abbiamo fatto agire l'ozono sulla frazione del petrolio " Adriatic " che bolle fra i 295° ed i 300° a pressione ordinaria, e che ha un peso molecolare medio di 244. Questa frazione ci ha fornito una quantità di ozonuro molto maggiore [1] che non il petrolio primitivo.

Da tutte queste premesse possiamo quindi, a titolo di ipotesi, presentare una formula grezza del nostro ozonuro, sempre ammettendo per la costanza della sua composizione durante la precipitazione, che sia una sostanza unica. Così per un composto dalla formula grezza $C_{17}H_{20}O_6$ si avrebbe il peso molecolare 320 e la seguente composizione molecolare

	Calcolato	Trovato			
C %	63,7	62,52	63,08	63,00	63,74
H %	6,2	6,46	6,60	6,43	6,62

Ad ogni modo non possiamo dire nulla di più preciso su questa sostanza, specialmente sulla sua costituzione interna. Questa, come pure la formula precisa, ci potrà venire fornita dallo studio dei prodotti di decomposizione, che ci proponiamo di effettuare tosto. *Ad ogni modo quell'idrocarburo $C_{17}H_{20}$ deve avere due doppie legature perchè addiziona due molecole di ozono e appartiene alla serie dei nafteni, tanto abbondanti nei petroli russi.*

Abbiamo d'altra parte intrapreso uno studio sistematico completo di un petrolio rumeno di origine nota: *Sonda Meinesci* (Fiteju Reparafinos).

La determinazione del potere rotatorio eseguita sulle varie frazioni di esso, ha dato i seguenti risultati:

fraz.							
fraz.	I	100°	a pressione	ordin.	+ 0,°	in tubo da 100 mm.	a 15°
"	II	100°-125°	"	"	+ 0,06°	"	"
"	III	125°-150°	"	"	+ 0,07°	"	"
"	IV	150°-175°	"	"	+ 0,07°	"	"
"	V	175°-200°	"	"	+ 0,06°	"	"
"	VI	200°-225°	"	"	+ 0,08°	"	"

[1] L'ozonuro raccolto per filtrazione ammonta almeno al 31,47 %. Questo dato si deve però ritenere inferiore al vero perchè l'ozonuro formato dapprima tende poi a ridisciogliersi per azione dei prodotti acidi che si formano in quantità rilevante per l'ulteriore azione dell'ozono; molto maggiori che non nel caso della frazione 130°-300° impiegata per preparare questo ozonuro.

fraz.	VII	225°-250°	a pressione ordin.	+ 0,07°	in tubo da 100 mm. a 15°
"	VIII	250°-275°	" "	+ 0,13°	" "
"	IX	275°-300°	" "	+ 0,22°	" "
"	X	200°-225°	a 69 mm. di press.	+ 0,32°	" "
"	XI	225°-250°	" "	+ 0,42°	" "
"	XII	250°-275°	" "	+ 0,84°	" "
"	XIII	275°-300°	" "	> + 1,00°	" "

(La determinazione diretta precisa dell'ultima frazione non si potè fare nemmeno in tubo da 50 mm. perchè troppo intensamente colorata).

Un'altra porzione di petrolio greggio fu poi, in un'altra prova, distillata a pressione ordinaria fino a 225° e poi fu continuata la distillazione a pressione ridotta: si ebbero così le seguenti frazioni, corrispondenti alle precedenti dalla VII in avanti, ma ottenute con un minore riscaldamento

frazione	α	150°-175°	a 40 mm. di press.	+ 0,05°	in tubo da 100 mm. a 15°
"	β	175°-200°	" "	+ 0,11°	" "
"	γ	200°-225°	" "	+ 0,45°	" "
"	δ	225°-250°	" "	+ 0,84°	" "
"	ε	250°-275°	" "	+ 1,20°	" "
"	ζ	275°-300°	" "	+ 2,05°	" "
"	η	300°-325°	" "	> + 2,50°	" "

(Anche quest'ultima determinazione non si potè fare direttamente nemmeno in tubo da 50 mm. perchè troppo colorata).

Come si vede dal confronto delle frazioni VII e α, VIII e β e così via, l'attività ottica è molto maggiore in questa seconda serie di prove: ciò è dovuto forse in parte a decomposizione dei composti otticamente attivi per effetto del calore e forse anche in parte a racemizzazione per la stessa causa [1].

Da questo petrolio greggio abbiamo poi preparato la frazione bollente fra 140° e 290° a pressione ordinaria che corrisponde press'a poco a quella di cui abbiamo precedentemente studiato l'ozonuro (petrolio *Adriatic* del commercio). Essa mostra un'attività ottica di + 0°,07 in tubo da 100 mm. come l'altro petrolio

---

[1] Secondo Rakusin [*Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte*, pag. 170-180 e 188 (1906)], la racemizzazione per effetto del riscaldamento per breve tempo non può essere rilevante, perchè per analogia, riscaldando per alcuni minuti a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione dell'olio di vaselina, questo conserva inalterato il suo potere rotatorio prima e dopo questo trattamento. Ora invece appare evidente da questa esperienza l'influenza del calore, dal che si potrebbe concludere per il caso dei petroli italiani di Velleja e Montechino che, in armonia anche alla loro costituzione, essi non si trovano in giacimenti primarî, ma per distillazione sono passati in questi giacimenti secondarî (Marcusson, *Chem. Ztg.*, 1908, pag. 391) e durante questa distillazione certamente a pressione non minore dell'atmosferica, hanno perso la loro attività ottica.

studiato e come quello dà un ozonuro colle identiche proprietà ed identica composizione. La quantità di ozonuro che essa fornisce ammonta al 16,63 % del petrolio impiegato ed all'analisi ha mostrato la seguente composizione centesimale:

gr. 0,2189 di sostanza diedero gr. 0,5136 di CO_2 e gr. 0,1330 di H_2O da cui si calcola

C 64,00 %
H 6,85 „

A maggior conferma poi che sono precisamente le frazioni elevate del petrolio quelle che ci forniscono l'ozonuro abbiamo anche fatto agire l'ozono sulla porzione di questo petrolio greggio che distilla fra i 275° ed i 300° a 35 mm. di pressione, ed anche da questa abbiamo potuto ottenere un ozonuro simile al sopradescritto, la cui quantità ammonta al 77,67 % della sostanza impiegata: facendo anche qui la restrizione accennata per la frazione 295°-300° del petrolio "Adriatic", che cioè parte dell'ozonuro può essere sfuggito alla determinazione perchè ridisciolto dalle sostanze acide formate dall'ulteriore ossidazione prodotta dall'ozono.

Abbiamo infine preso in esame anche il petrolio italiano di Velleja che è perfettamente inattivo alla luce polarizzata: anche questo petrolio fornisce un ozonuro non molto abbondante simile ai precedenti. Anche qui abbiamo isolato la frazione bollente fra i 140° e i 265°, ne abbiamo preparato nel solito modo l'ozonuro che ha dato alla analisi i seguenti risultati:

I gr. 0,1956 di sost. fornirono gr. 0,4518 di CO_2 e gr. 0,1123 di H_2O;

II gr. 0,1850 di sost. fornirono gr. 0,1032 di H_2O che corrispondono a:

	I	II
C	61,6 %	—
H	6,43 „	6,25

Questo ozonuro corrisponderebbe abbastanza bene alla formula $C_{15}H_{16}O_6$ ($C = 61,6$ %; $H = 5,5$ %) che sarebbe quella di un omologo inferiore dell'ozonuro studiato più sopra.

Concludendo, crediamo quindi con questo studio d'aver dimostrato la presenza costante nei vari petroli di un determinato

costituente o pochi omologhi della stessa serie (idrocarburo $C_n H_{2n-14}$), probabilmente non otticamente attivi, che reagiscono coll'ozono perchè forniti di doppi legami, e che con questo reagente ci riesce possibile di separarli dalla miscela degli altri idrocarburi costituenti il petrolio stesso. Anche sull'identità di questo o questi idrocarburi speriamo di poter riferire presto in base ad uno studio completo dei prodotti di decomposizione degli ozonuri rispettivi.

Non è poi improbabile che ci riesca, con questa reazione dell'ozono condotto quantitativamente, di poter differenziare i petroli di diversa provenienza.

Laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri,
25 aprile 1908.

SULLO STATO ATTUALE DELLA QUESTIONE RIGUARDANTE LA SCOMPOSIZIONE DEGLI ATOMI E LA TRASFORMAZIONE DEGLI ELEMENTI.

Conferenza del prof. **G. Carrara**
tenuta nella seduta del 23 maggio 1908.

L'atomo viene ordinariamente considerato dai chimici come una massa materiale pesante, rigida, incapace di suddividersi e di trasformarsi in atomi meno pesanti. Questa concezione dell'atomo è sufficiente a schematizzare le trasformazioni chimiche, ma non basta a renderci conto delle manifestazioni di energia delle quali l'atomo è capace.

Gli spettroscopisti da tempo hanno affacciato l'ipotesi che l'atomo non può essere considerato assolutamente indivisibile. Se si vogliono spiegare meccanicamente i fenomeni spettroscopici non si possono concepire atomi rigidi e non elastici.

Le variazioni numerose, che gli spettri dei gas subiscono per la temperatura, per la pressione, per l'azione dei campi magnetici o elettrici, non si possono spiegare solo con la dissociazione delle molecole gasose, ma bisogna ricorrere a qualche cosa di più intimo e profondo che non può essere che la dissociazione dell'atomo. Non si potrebbe spiegare, per esempio, come un atomo

solo vibrando possa dare contemporaneamente perturbazioni eteree di periodo oscillatorio diversissimo e indipendenti, come appariscono nelle righe spettrali numerose che si osservano in molti gas incandescenti.

Anche matematicamente E. Mach ha potuto dimostrare che un atomo deve possedere *n* particelle elementari affinchè possa dare, quando è in stato vibratorio $3n$-6 specie di oscillazioni diverse, cioè uno spettro con $3n$-6 linee chiare indipendenti le une dalle altre.

Lo spettro dei metalli prodotto da scariche molto potenti circa un metro di lunghezza, mostra, secondo Norman Lockeyer, dei curiosi fenomeni di rinforzamento e di indebolimento o sfumature di certe determinate righe dello spettro come se aumentassero i corpuscoli capaci di una vibrazione di un dato periodo oscillatorio e diminuissero quelli di un altro. L'autore ritenne che le linee rinforzate corrispondessero a prodotti di scomposizione degli elementi e perciò ammise l'esistenza di particelle speciali costituenti i diversi atomi che chiamò protoferro, protoidrogeno, ecc.

Per quanto sopra queste basi sia ancora prematura una conseguenza così importante, non si può negare alla scomponibilità dell'atomo una serie di validi argomenti ai quali in questi ultimi anni si sono aggiunte prove molto più convincenti.

L'atomo è non soltanto una massa materiale caratterizzata dal suo peso e capace di spostarsi, da una all'altra combinazione, esso può essere un trasportatore di energia chimica, termica, elettrica, ecc.

È specialmente studiandolo come trasportatore dell'energia elettrica che dell'atomo si è potuto avere un'idea più chiara e seguirne le trasformazioni.

I fenomeni di conduttività elettrica e di elettrolisi sono dovuti appunto a questo movimento degli atomi provocato dalle cariche elettriche delle quali sono affetti. Questi atomi o gruppi d'atomi carichi di elettricità di segno opposto sono detti ioni, essi possono essere numerosi nelle soluzioni, ma sono, relativamente, sempre in piccolo numero nei gas. E poichè in questi mezzi il movimento dell'elettricità è fatto solo dagli ioni si comprende come grande possa essere la conduttività elettrica di certi liquidi e piccola sia invece la conduttività dei gas.

Però qui debbo osservare che, se è vero che gli ioni in soluzione si considerano liberi e indipendenti, non bisogna dimenticare che il solvente esercita sugli ioni una sua azione propria non ancora ben definita. Per essa si è tratti a supporre che l'ione

in soluzione o elettrolitico, come si suol chiamare, sia diverso dall'ione gasoso. Questa diversità dipende dalle relazioni che legano l'atomo e le molecole del solvente. Relazione che ha tutte le caratteristiche di un'azione elettiva, assai probabilmente di origine chimica. Comunque sia la quantità di elettricità o carica elettrica che un atomo monovalente è capace di trasportare è una quantità costante, indipendente dalla natura e dal peso dell'atomo stesso.

Infatti la legge di Faraday, che è una delle più rigorose leggi naturali che si conoscono, ci insegna che per separare agli elettrodi un grammo atomo di una sostanza monovalente occorre una quantità sempre eguale di elettricità cioè, 96540 Coulomb (cifra tonda).

Se l'atomo è bivalente la quantità di elettricità è doppia, se trivalente tripla, ecc. In questo modo la carica di un atomo monovalente resterà determinata dal quoziente resultante da 96540 e il numero di atomi contenuti in un grammo di atomo. Quest'ultimo valore non è assolutamente inaccessibile al calcolo: anzi per diverse vie si è giunti a cifre sufficientemente concordanti. Così ad esempio secondo la legge della radiazione di Plank un grammo atomo conterrebbe gr. $0,617 . 10^{24}$ atomi perciò $\frac{96540}{0,617 . 10^{24}} = 15,63 . 10^{20}$ coulomb sarebbe la carica di un atomo.

Questa carica può essere considerata essa stessa una quantità ulteriormente indivisibile di elettricità, cioè un atomo di elettricità, quello che ora vien chiamato elettrone. Attualmente dalla grande maggioranza dei fisici questa teoria atomistica dell'elettricità è accettata e ogni giorno riceve sempre maggiori e più autorevoli conferme.

Non è mia intenzione di entrare in dettagli su questo argomento che mi porterebbe troppo lontano dal tema. Debbo solo brevemente ricordare come le prove dirette dell'esistenza degli elettroni siano apparse evidenti nello studio dei fenomeni di scarica nei tubi a grandissima rarefazione.

Durante la scarica elettrica nei gas aventi pressioni rappresentate da qualche milionesimo di atmosfera si originano delle radiazioni speciali che vengono dette raggi catodici, perchè partono in linea retta dal catodo (polo negativo) con direzione normale alla sua superficie e indipendentemente dalla posizione occupata dell'anodo (polo positivo). Questi raggi godono di speciali proprietà: quali quella di riscaldare i corpi che essi colpiscono, di renderli luminosi dando origine a radiazioni di altra natura (Raggi Röntgen), di attraversare sottili lamine d'allumi-

nio, di rendere conduttori dell'elettricità i gas attraverso i quali si propagano, ecc.

Facendo agire sopra questi raggi delle forze elettriche o magnetiche questi raggi deviano dal loro percorso rettilineo precisamente come fossero costituiti da particelle in moto caricate negativamente.

Studiando con opportune disposizioni queste deviazioni e conoscendo l'intensità del campo magnetico che le produce si è potuto calcolare il rapporto fra la carica elettrica e la massa delle particelle in movimento.

Si è trovato che questo rapporto è molto più grande di quello che spetta agli ioni elettrolitici, circa 2000 volte quello dell'idrogeno ione. Come conseguenza di ciò si possono fare due ipotesi, o la carica elettrica delle particelle in moto è 2000 volte più grande di quella che spetta ad un ione monovalente e la sua massa è eguale a quella degli atomi, ovvero la carica elettrica è eguale e la massa è 2000 volte più piccola.

Per molte ragioni questa seconda ipotesi è stata ritenuta più attendibile e fra l'altro perchè questi rapporti rimangono inalterati qualunque sia il gas col quale originariamente si era riempito il tubo.

Ecco qui dunque la prova diretta dell'esistenza di particelle 2000 volte più piccole del più leggero atomo conosciuto, particelle che non sono speciali di un determinato atomo, ma che sono comuni ad atomi diversissimi. Da ciò la naturale conseguenza di considerare queste particelle come elettroni.

In questo modo dunque i raggi catodici sarebbero costituiti dal movimento degli elettroni negativi che vengono proiettati dal catodo con velocità dello stesso ordine di grandezza di quelle della luce.

Anche per altra via, per esempio con lo studio del fenomeno di Zeemann, si è dimostrata l'esistenza di queste cariche elettriche negative e per mezzo di adatte esperienze si è giunti all'identica conclusione riguardo ai valori del rapporto fra la carica e la massa di questi elettroni.

In tutti questi fatti è sempre l'elettrone negativo che si manifesta, l'elettrone positivo invece è come se non esistesse.

Da alcuni fatti, come dal fenomeno di Hall e da recenti osservazioni di Lilienfeld, sembrerebbe che dovesse esistere anche l'elettrone positivo avente una massa eguale a quello negativo, però la cosa è incerta ancora e un fatto di tale importanza ha bisogno di ulteriori conferme perchè non mancano obbiezioni all'interpretazione data a questi fenomeni.

Invece di veri e propri elettroni positivi, in tubi ad altissima rarefazione analoghi ai precedenti, si sono riconosciuti dal Goldstein degli ioni positivi; essi costituiscono i cosidetti raggi anodici o raggi canale.

Si osservano questi raggi sotto forma di una specie di guaina luminosa che attornia il catodo e si potè dimostrare che essa è costituita da particelle dirette verso il catodo in direzione opposta ai raggi catodici. Queste particelle sono capaci di passare attraverso i canaletti praticati nel catodo stesso. Questi raggi sono deviati dai magneti in senso inverso dei raggi catodici e mostrano un rapporto fra la carica e la massa che è eguale a quella dell'atomo di idrogeno con una carica elettrolitica. Ulteriori studi mostrano che questi raggi non sono sempre omogenei per cui insieme a particelle aventi la massa di un atomo ve ne sono di quelle aventi una massa più grande, come se risultassero da aggregati di atomi. La natura del gas ha un'influenza sopra le proprietà di questi raggi.

In altri termini si ritiene che essi sieno atomi materiali o anche gruppi di atomi elettricamente caricati.

Ora poichè dell'elettrone positivo non si è potuto ancora avere la prova, si ammette che l'atomo materiale privo dell'elettrone negativo assuma lo stato di ione.

Si considera però che esista solo l'elettrone negativo e che l'ionizzazione dei gas consista in questa separazione di elettroni negativi degli atomi elettricamente neutri.

Le velocità degli elettroni, come ho detto, raggiungono nelle migliori condizioni quelle della luce, ho detto nelle migliori condizioni, perchè questi elettroni possono avere la loro velocità modificata dal mezzo o dagli ostacoli che incontrano. Così se incontrano un ostacolo che non riescono ad attraversare questo viene riscaldato e si determinano delle perturbazioni elettromagnetiche nell'etere le quali si propagano per onde e costituiscono i raggi X.

Gli ioni positivi invece hanno una velocità molto minore $^1/_{200}$ circa di quella degli elettroni, ma anche per essi si possono avere velocità molto minori.

Il fenomeno di scomposizione dell'atomo non ha sempre bisogno delle scariche elettriche, come si è detto in precedenza, esso avviene come vedremo anche spontaneamente nei fenomeni di radioattività.

Le scoperte in questo campo hanno dimostrato l'esistenza di corpi, i quali automaticamente, senza l'intervento di alcuna speciale energia esterna, danno luogo alle stesse radiazioni che si verificano nei tubi con grandissima rarefazione.

Queste radiazioni si è convenuto di chiamarle con le prime tre lettere dell'alfabetto greco α, β, γ.

Così si hanno: 1° *raggi* α, radiazioni che corrispondono ai raggi anodici costituiti da ioni positivi; questi raggi α ionizzano i gas con i loro urti, sono poco penetranti, talchè l'ionizzazione dei gas è molto circoscritta se il gas è alla pressione ordinaria, e sono trattenuti da una laminetta di $^1/_{10}$ di millimetro di spessore di alluminio;

raggi β, che corrispondono ai raggi catodici costituiti da elettroni negativi; sono raggi molto penetranti, agiscono sulle lastre fotografiche e sui sali capaci di dare la fluorescenza, ionizzano i gas, possono attraversare lamine mettalliche di spessore molto maggiore di quelle attraversate dai raggi α;

raggi γ, corrispondono ai raggi X; non sono deviati da un campo magnetico, hanno una penetrabilità ancora maggiore di quelli β.

Queste analogie con i raggi studiati nei tubi a vuoto sono confermate dalle determinazioni di rapporto fra la carica e la massa e dalla misura della velocità dei corpuscoli che li generano.

Si è osservato però che non tutte le sostanze radioattive emettono contemporaneamente ed egualmente le tre forme di radiazione. Talvolta emettono solo raggi α, tal altra raggi β e γ e in qualche caso tutte tre le forme α, β, γ. Anche le velocità non sono, come del resto avviene per alcuni casi anche nei tubi a vuoto, sempre quelle elevatissime già accennate, ma talvolta sono minori. Si è osservato che non si rivelano raggi γ senza la presenza di raggi β precisamente nello stesso modo che non si manifestano raggi X senza il brusco arresto dei raggi catodici.

La permeabilità diversa di queste radiazioni ha permesso di studiarli separatamente, facendoli attraversare dei diaframmi adatti.

I metodi usati per scoprire e misurare la radioattività sono sostanzialmente tre, l'impressionabilità delle lastre fotografiche, la fluorescenza di certi sali come platinocianuro di bario, ecc. e la ionizzazione dei gas.

Di questi metodi l'ultimo risponde a tutte le condizioni necessarie per farne uno strumento sensibilissimo d'indagine e di misura, esso supera in sensibilità ogni più delicato metodo chimico, persino la stessa analisi spettrale. Siccome poi la ionizzazione dei gas è proporzionale al numero di particelle lanciate dal corpo radioattivo nell'unità di tempo, si comprende come sia un metodo non solo qualitativo ma anche quantitativo.

La misura della radioattività diviene così una operazione

comoda e relativamente facile, basta determinare la velocità con la quale si scarica un corpo elettrizzato.

Si usa a questo scopo un elettroscopio a foglie d'oro, il quale viene caricato con pile a secco e per mezzo di un microscopio graduato o di una scala e di una lente si può determinare gli spostamenti della fogliolina dovuti allo scaricarsi dell'elettroscopio in seguito alla presenza di gas ionizzati. Si può così assumere l'intensità della corrente prodotta nella scarica dell'elettrometro come misura della radioattività. Naturalmente i dispositivi sono stati variati in molti modi, ma comunque si tratta sempre di una misura relativamente facile.

Essa ha servito, come ai suoi tempi l'analisi spettrale, come un nuovo metodo di ricerca per gli elementi sconosciuti dotati di radioattività ed ha permesso di seguirli attraverso i trattamenti chimici ai quali la sostanza madre è stata sottoposta e di svelare anche in tracce minime là dove ogni più sensibile processo chimico sarebbe risultato insufficiente. E questo è effettivamente il grande vantaggio di questo metodo perchè le sostanze radioattive si trovano in piccolissime tracce disseminate in grandi masse di altro materiale inattivo, di più, molte di queste sostanze si trasformano perdendo la radioattività e lasciando fra le mani degli sperimentatori solo tracce di sostanze diverse non più identificabili.

Si conoscono fino ad ora circa 20 elementi radioattivi e di molti altri si ritiene possibile la radioattività, cosicchè vi è chi ritiene essere la radioattività una proprietà generale della materia ponderabile; bisogna però aggiungere che di questi elementi si conosce ben poco più che la radioattività.

L'elemento più radioattivo che si conosca è sempre il radio e l'unica sostanza dalla quale si può ricavare sono sempre i minerali d'uranio. È specialmente dalla Pechblenda della valle Joachimthal in Boemia che si può avere questo elemento.

Ora il governo austriaco ha impiantato una fabbrica per la lavorazione dei residui dei minerali d'uranio; prima invece per impedire che questo prezioso elemento andasse disperso, non distribuiva i residui agli studiosi che a mezzo dell'Accademia di Vienna. Il trattamento tende ad isolare tutto il bario allo stato di solfato e a trasformare questo in bromuro dal quale per successive cristallizzazioni frazionate si ottengono due decimi di grammo di bromuro di radio non completamente puro per una tonnellata di residui. La difficoltà della separazione dipende dal fatto che il bromuro di radio e di bario formano cristalli misti.

L'unica sostanza fortemente radioattiva che si può separare

con semplice reazione chimica è un elemento chiamato dai suoi scopritori, i coniugi Curie, Polonio. Esso si trova col bismuto nei residui della Pechblenda e si può separare insieme al tellurio per via elettrolitica e per speciale trattamento sul miscuglio dei due sali si può avere quasi quantitativamente l'elemento radioattivo, ma malgrado ciò il Polonio non si è ancora avuto che in quantità di pochi milligrammi da 3 tonnellate di residui.

Dalla stessa Pechblenda, Debierne isolò un altro elemento che venne detto Attinio, questo ha grande analogia col Lantanio, ma da esso fino ad ora non si è riusciti a separarlo neppure approssimativamente. A questi elementi fortemente radioattivi sono da aggiungerne due altri ben noti ma molto meno intensamente dotati di questa proprietà, e cioè l'Uranio e il Torio. Da questi ultimi e anche dall'Attinio con semplicissimi trattamenti si sono ottenute sostanze più fortemente radioattive chiamate Uranio X, Torio X e Attinio X.

Fu Crookes che per il primo osservò questo fenomeno nei sali di Uranio. Trattando questi sali con carbonato ammonico e disciogliendoli in un eccesso di reattivo, egli osservò tracce esilissime di prodotti indisciolti, e mentre i sali di uranio riottenuti avevano perduto quasi completamente la proprietà di impressionare le lastre fotografiche, questa proprietà si trovava concentrata nelle piccolissime tracce insolubili nel carbonato ammonico da lui prima separato, che egli appunto chiamò Uranio X.

Ripetute da Soddy queste esperienze usando per la determinazione della radioattività non più la lastra fotografica ma l'elettroscopio trovò che l'uranio residuo non aveva affatto perduto la capacità di ionizzare i gas mentre viceversa l'uranio X che impressionava molto sensibilmente la lastra fotografica era quasi senza azione sull'elettroscopio.

La spiegazione di questa apparente contraddizione si è fatta risalire alla natura dei raggi emessi dalle due sostanze. L'uranio X emette solo raggi β mentre l'uranio solo raggi α, questi raggi hanno diversa permeabilità e diversa capacità a reagire sulle lastre fotografiche.

Anche per il torio si ebbero analoghi fenomeni. Trattando sali di torio con ammoniaca Rutherford e Soddy osservarono nel filtrato privo di torio una sostanza fortemente radioattiva in quantità non pesabile. Questa sostanza conteneva $^3/_4$ della totale radioattività dovuta ai raggi α e tutta quella dovuta ai raggi β e γ. Essi chiamarono questa sostanza torio X. Il Giesel potè separare un analogo prodotto dall'attinio che si chiamò attinio X.

Ma la radioattività di questi elementi X non è costante essa diminuisce più o meno lentamente, mentre contemporaneamente e con la stessa velocità la sostanza madre riacquista le proprietà perdute.

Così per esempio l'uranio X dopo 22 giorni ha una radioattività che è la metà di quella originale, dopo 44 giorni ha una attività che è solo il 25 %; il torio X dopo 3, 6 giorni ha una radioattività eguale alla metà di quella che aveva in principio e dopo meno di un mese questa è totalmente scomparsa. E nello stesso tempo le corrispondenti sostanze madri la riacquistano negli stessi rapporti.

La legge colla quale la radioattività scompare è una legge esponenziale espressa dalla formula $I_t = I_0 \cdot e^{-\lambda t}$ dove I_0 è la radioattività in principio, I_t quella dopo il tempo t, e è la base dei logaritmi naturali e λ una costante diversa per ogni elemento.

Per il ricupero della radioattività l'espressione è $I_t = I_\infty (1\text{-}e)^{-\lambda t}$ dove le lettere hanno lo stesso significato, I_∞ è la radioattività dopo un tempo lunghissimo.

La costante λ è una vera e propria costante atomica, essa come il peso atomico è una caratteristica dell'elemento e permette il sicuro riconoscimento di un elemento anche non avendone mai avuto fra le mani una quantità pesabile, anche senza conoscerne reazioni chimiche speciali.

Questa costante rappresenta il numero di atomi della sostanza radioattiva che si trasformano nell'unità di tempo (un secondo) essa è detta costante di trasformazione.

Invece della costante λ si usa spesso il periodo di trasformazione T, cioè il tempo necessario perchè la radioattività di un corpo si riduca alla metà. Questo periodo di trasformazione si ricava calcolandone il valore dalla espressione precedente quando

$$I_t = {}^1/_2\, I_0 \text{ da cui } e^{-\lambda T} = {}^1/_2 \text{ ossia } \lambda T = \log 2 = 0{,}693114719$$

per cui $T = \dfrac{0{,}693114719}{\lambda}$ il valore T è espresso in secondi.

Raccolgo nella seguente tabella gli elementi radio attivi ora noti, i loro prodotti di trasformazione successiva col rispettivo periodo di scomposizione.

Si comprende come data la piccolezza estrema in alcuni casi e la enorme grandezza in altri dei valori di T non sia sempre l'osservazione diretta della perdita della radioattività quella che permette la determinazione del periodo di trasformazione, ma come si debba ricorrere ad altri calcoli indiretti, ai quali accennerò più oltre.

GRUPPO URANIO		T	GRUPPO RADIO		T	GRUPPO ATTINIO		T	GRUPPO TORIO		T
Corpi radio attivi	Raggi	Periodo di scomposizione	Corpi radio attivi	Raggi	Periodo di scomposizione	Corpi radio attivi	Raggi	Poriodo di scomposizione	Corpi radio attivi	Raggi	Periodo di scomposizione
Uranio	α	10^9 anni	Radio	α	2600 anni	Attinio	—	—	Torio	—	5×10^9 anni
Uranio X		22 giorni	Emanazione	α	38 giorni	Radio Attinio	α	195 giorni	Mesotorio	—	—
			Radio *A*	α	3′	Attinio X	α	102 giorni	Radiotorio	α	2 anni circa
			Radio *B*	β	26′	Emanazione	α	3′ 9″	Torio X	α	36 giorni
			Radio *C*	α β γ	19′	Attinio *A*	—	36′	Emanazione	α	54″
			Radio *D*	—	40 anni	Attinio *B*	α β γ	2^h 15′	Torio *A*	β	10′ 6″
			Radio E_2	β γ	48 giorni				Torio *B*	—	55′
			Radio E_1	—	6 giorni				Torio *C*	α β γ	pochi secondi
			Radio *F*	α	143 giorni						
			Piombo	—	—						

L'emissione delle varie specie dei raggi nei corpi fortemente radioattivi, quali il radio, il torio e l'attinio, è accompagnata dallo svolgimento di un vero e proprio gas, detto emanazione, il quale dei gas ha tutte le proprietà, e segue le leggi, si mescola all'aria ambiente, può venir raccolto e trasportato, può venir condensato e separato dall'aria per raffreddamento, può essere occluso dai corpi porosi, ecc.

L'emanazione del radio segue in principio la legge di Boyle, ma rapidamente da essa si allontana perchè subisce una contrazione di volume spontanea, fino a raggiungere la metà del volume primitivo. Questa diminuzione di volume segue la solita legge esponenziale con un periodo di trasformazione di $T = 9{,}07$ minuti primi. Sembra che nel gas avvenga trasformazione di molecole monoatomiche in molecole più complesse. Anche la legge di Gay Lussac si verifica solo in intervalli limitati di temperatura, a 80° comincia ad aversi contrazione di volume.

Questa emanazione del radio è l'unica un po' conosciuta, ha uno spettro caratteristico e si comporta come un gas inerte verso i più energici reattivi chimici appunto come i gas nobili dell'atmosfera. Alla temperatura di 180°, si condensa dando una emanazione luminosa nei tubi nei quali si raccoglie, ha una densità di circa 95 $H = 1$, per cui si ritiene che il suo peso atomico sia 190. Si tratta però sempre di valori approssimati.

L'emanazione si sviluppa già nel sale solido, ma in piccolissime quantità perchè viene occlusa nel sale stesso, si sviluppa meglio dalle sue soluzioni; 1 grammo di Radio svolge cent. cubici $3{,}10^{-6}$ di emanazione per secondo.

Le emanazioni sono tutte temporariamente radioattive e rendono temporariamente radioattivi i corpi con i quali vengono a contatto, questa radioattività scompare in un tempo diverso a seconda delle diverse emanazioni.

Si era chiamata radioattività indotta questa radioattività temporanea che i corpi non radioattivi acquistavano a contatto di quelli radioattivi e che si poteva anche ottenere separando chimicamente un corpo non radioattivo da soluzioni contenenti un corpo radioattivo.

Si è presto osservato che la radioattività indotta dipendeva da straterelli invisibili di sostanza deposta dai gas, occlusa o trattenuta nella massa. Cosicchè in alcuni casi si è potuto disciogliere questo strato radioattivo deposto e ricavarne con la evaporazione dei residui fortemente radioattivi, in altri casi scaldando una sostanza nella quale si era determinata la radioattività indotta questa è scomparsa nel corpo ed è stata acquistata

da corpi freddi circostanti, anche raschiando il corpo temporaneamente radioattivo si è potuto ottenere una polvere radioattiva.

Le emanazioni dei diversi corpi radioattivi sono certamente sostanze diverse. esse hanno infatti costanti fisiche quali temperatura di condensazione, ecc., e periodo di trasformazione diverso.

L'emanazione in alcuni casi è il primo prodotto formatosi dal corpo radioattivo, in altri casi invece l'emanazione stessa è un prodotto secondario di precedenti trasformazioni.

Così ad esempio mentre il radio dà come primo prodotto la emanazione, il torio invece dà come primo prodotto il torio X dal quale poi si ha l'emanazione gasosa, così pure l'attinio passa primo attraverso l'attinio X o radioattinio prima di arrivare all'emanazione.

Il deposito solido lasciato dall'emanazione del radio subisce una serie di trasformazioni successive, per cui si considerano successivamente derivanti dall'emanazione sette corpi designati con le lettere maiuscole dell'alfabeto radio A, radio B, radio C, ecc., fino a radio F.

Ognuno di questi è caratterizzato da un periodo di trasformazione suo proprio. La parte sperimentale di queste ricerche è realmente assai complessa e difficile. Si tratta di misure di radiottività indotta eseguite a regolari intervalli e del loro confronto con la decrescenza data dalla legge esponenziale.

Le variazioni della velocità con la quale diminuisce la radioattività corrispondono ad un diverso periodo di trasformazione, cioè sono indizio che un nuovo corpo si è originato e che uno vecchio si sta scomponendo.

Così per esempio studiando la radioattività indotta di una asticciuola metallica esposta per un determinato tempo all'emanazione del radio si vede che la radioattività considerata rispetto a raggi α, decresce prima rapidamente per 10 minuti, e poi in modo sempre meno rapido fino a raggiungere un valore costante. Questa costanza comincia dopo 15 minuti e finisce dopo 35 per riprendere poi la rapida diminuzione. Osservando nei diversi periodi la legge della decrescenza della radioattività tanto rispetto ai raggi α che ai raggi β e γ si sono potuti calcolare i periodi di trasformazione dei diversi corpi che si formano successivamente e con essi risalire alla spiegazione del fenomeno.

Risulta così che l'emanazione ha dato un prodotto A il quale emette raggi α il quale ha $T = 3'$; questo prodotto A si trasforma in un prodotto B che non emette raggi α il quale ha $T = 26'$.

Il prodotto B a sua volta dà un terzo prodotto C il quale dà raggi α con $T = 19'$. Questo prodotto C si scompone dando uno o più prodotti poco radioattivi cioè i prodotti D, con $T = 40$ anni e non pare emetta raggi, E invece emette raggi β e γ con $T = 6$ giorni e F emette raggi α con $T = 143$ giorni.

Dal radio F non si ottiene che un prodotto dotato di una piccolissima radioattività. Sembra che questo prodotto sia il piombo, ma la stessa sua radioattività per quanto piccola dimostra che questo elemento tende esso pure a trasformarsi con un periodo di trasformazione lunghissimo e non ancora determinato. Il prodotto di trasformazione del Pb è forse l'argento, però a questo proposito non si possono fare che delle congetture.

Dallo studio delle costanti di attività e dei periodi di scomposizione si è potuto identificare nei corpi che si formano per decomposizione del radio diversi corpi radioattivi che erano stati precedentemente descritti. Così ad esempio il polonio e radiotellurio furono trovati identici al radio F, il radiopiombo si è riconosciuto come un miscuglio di radio D, radio E e radio F, ecc.

In questo modo appare chiara la ragione dell'esistenza dei diversi corpi radioattivi nei minerali contenenti radio, essi provengono dall'emanazione che occlusa nel minerale si trasforma continuamente; lo stesso avverrà per i minerali di torio e di attinio.

Così si comprende anche perchè in questi minerali si trovino sempre questi corpi radioattivi in rapporti costanti fra di loro. Questo è l'effetto dell'equilibrio radioattivo per il quale si forma nello stesso tempo tanto prodotto intermedio quanto se ne scompone.

Avviene perciò che col tempo la sostanza madre diminuisce e il prodotto finale aumenta rimanendo inalterati i prodotti intermedi.

Anche il radio può essere considerato uno di questi prodotti intermedi a lunghissimo periodo di scomposizione. Infatti il radio si trova sempre insieme all'uranio nel rapporto di gr. $3{,}8 \times 10^{-7}$ di radio per 1 gr. di uranio.

E per quanto dalle dirette misure di radioattività non sia possibile osservare una diminuzione, si è potuto calcolare il periodo di scomposizione del radio tanto dalle particelle α emesse nell'unità di tempo desumendole dall'ionizzazione del gas, quanto dalla quantità di emanazione prodotta pure nell'unità di tempo, dall'unità di peso del radio.

I risultati sono abbastanza coincidenti e portano a concludere che il periodo di trasformazione è $T = 2600$ anni, cioè un

grammo di radio si sarebbe ridotto a mezzo grammo in 2600 anni. Ciò ammesso si osserva che di qualunque quantità di radio fosse esistita 50000 anni or sono attualmente non ne resterebbe che un milionesimo. Col periodo di vita che si attribuisce alla terra con i dati geologici, se il radio fosse esistito fino dal primo formarsi della crosta terrestre, oggi sarebbe tutto scomposto anche se la terra fosse stata in origine radio puro.

Questo argomento conferma che lo stesso radio deve formarsi da un'altra sostanza la quale deve avere un peso atomico più elevato di quello del radio, cioè superiore a 225-226. Gli unici elementi che abbiano un peso atomico superiore a questo valore sono l'uranio 238 e il torio 232, e fra questi la scelta dopo quanto è stato detto non può essere dubbia. L'uranio è la sostanza madre del radio.

Resta piuttosto a vedersi se sia una trasformazione diretta o se questa avvenga attraverso uno o più termini intermedi. Se si trattasse di una trasformazione diretta, il radio o l'uranio dovrebbero essere in equilibrio radioattivo e non sarebbe difficile constatare da 1 kilogr. di uranio purificato con tutte le cure la quantità di radio formatosi per mezzo dell'emanazione. Si calcola che in un anno da 1 kilogr. di uranio si dovrebbe formare 510^{-7} gr. di radio. Sembra che esperienze in questo senso non abbiamo confermato questa previsione, cosicchè è probabile che fra l'uranio e il radio esista un prodotto intermedio che, secondo recenti studi di Bolwood, sembra essere l'attinio.

In questo modo i corpi radioattivi, attinio, radio, polonio deriverebbero dall'uranio con una serie di prodotti intermedi, peró su questo sono necessari ulteriori studi.

Alcune interessanti conseguenze si sono tratte dalle considerazioni sopra queste trasformazioni degli elementi.

Nei minerali contenenti sostanze radioattive si trovano costantemente degli elementi non radioattivi che sono il prodotto finale di trasformazione della sostanza madre. Così, ad esempio, nei minerali di uranio si trovano sempre delle piccole quantità di piombo; ora se questo piombo è, come si disse, un prodotto di scomposizione del radio *F*, dalla sua quantità si potranno avere dei criteri per calcolare l'età di questi minerali.

Con simili criteri Rutterford ha calcolato che un certo minerale di uranio chiamato fergusonite aveva 416 milioni d'anni. Altri sperimentatori sopra altri minerali sono giunti a valori di analogo ordine di grandezza da 500 a 1000 milioni d'anni.

Come si vede il fenomeno che si osserva assai spesso in natura di minerali contenenti piccole quantità di elementi estranei

alla grande massa in proporzione presso a poco costanti, come l'argento nei minerali di piombo, il cadmio nei minerali di zinco, ecc., potrebbe trovare la sua spiegazione in questa relazione genetica esistente fra gli elementi.

Nel Congresso d'Amburgo della Società Bunsen, discutendosi sulla genesi degli elementi, il prof. Brauner osservò che le lacune esistenti nelle regioni del sistema periodico a pesi atomici più alti potrebbero corrispondere ad elementi ormai morti, cioè già decomposti. A ciò il Nernst rispose che poteva anche darsi che questi elementi non fossero ancora nati.

Non solo l'età dei minerali, ma anche quella della terra e del sole può essere esaminata sulla base dei risultati ottenuti dallo studio dei fenomeni di radioattività.

L'età della terra, dopo la formazione della crosta solida dedotta da considerazioni sulla formazione delle valli fluviali per erosione, sopra la formazione dei depositi salini, sull'evoluzione degli organismi, ecc., ha portato a ritenere abbastanza probabile un numero di mille milioni di anni, valore che si avvicina all'ordine di grandezza di quello trovato per certi minerali di uranio.

Seguendo invece il criterio del semplice raffreddamento di una massa inizialmente riscaldata si arriva ad un valore molto più piccolo, cioè a solo 30 milioni d'anni, e analoghe conclusioni sono state fatte per il sole.

Naturalmente questi calcoli suppongono che nessun'altra causa interna produca calore durante il raffreddamento. Tutti i tentativi fatti sin qui per spiegare come possa sussistere la costanza del calore terrestre e solare con la perdita dovuta alla radiazione sono riusciti vani.

D'altra parte non è conosciuto alcun processo chimico che sia capace di dare calore continuo tale da far variare l'età calcolata di più di 1000 anni anche supponendo che la massa in in reazione abbia un ordine di grandezza come quella di tutto il sole.

Con i fenomeni radioattivi noi conosciamo adesso delle sorgenti termiche che sono un milione di volte e più di quelle dovute alle reazioni chimiche, ed è in esse che probabilmente si trovano le quantità di calore capaci di compensare la radiazione.

Si è calcolato che se esistesse nel sole una quantità di radio eguale a gr. 3,6 per metro cubo, questo basterebbe a ristabilire l'equilibrio termico. Benchè nel sole non si sia riscontrato lo spettro del radio si è però trovato quello di un suo prodotto di

scomposizione, cioè dell'elio, perciò l'ipotesi non è destituita di serio fondamento.

Un calcolo analogo è stato fatto per la terra e si è trovato che basterebbero gr. $0{,}0026 \times \overline{10}^{10}$ di radio per cc. per ottenere la quantità di calore necessario a compensare la perdita dovuta all'irradiazione.

La possibilità che esista nella crostra terrestre una certa quantità di radio o di corpi radioattivi non sembra destituita di base ragionevole quando si osserva l'esistenza di gas radioattivi disciolti nelle acque minerali e termali o nelle sorgenti gasose naturali svolgentisi spontaneamente dal terreno, come è stato constatato, per esempio, molto evidentemente nei soffioni boraciferi di Larderello dal prof. Nasini.

Tutto ciò dimostra qual portata può avere anche nel campo della cosmografia lo studio dei fenomeni di radioattività.

Ma qui converrà anche esaminare la base sulla quale si è eretto questo edificio.

Converrà, cioè, esaminare gli argomenti in favore della geniale ipotesi di Rutherford che ammette tutti questi fenomeni come dovuti alla disintegrazione dell'atomo.

La spiegazione dei fenomeni di radioattività non può essere fatta che con due ipotesi: o si tratta di una vera e propria trasformazione chimica sul tipo di quelle che avvengono anche spontaneamente all'ordinaria temperatura, come, per esempio, la scomposizione dell'ammonio o simili; ovvero si tratta di una trasformazione molto più profonda della quale fino ad ora non si aveva esempio. Questa trasformazione dovrebbe interessare le più intime particelle che costituiscono la materia, cioè gli atomi.

Tutte le ipotesi che tendono a ricondurre il fenomeno radioattivo ad una ordinaria scomposizione spontanea delle molecole in atomi o raggruppamenti d'atomi diversi, si mostrano insufficienti per la particolarità propria del fenomeno radioattivo stesso.

Questo fenomeno, come si disse, è caratterizzato dalla proiezione spontanea di particelle di grandezza atomica e di particelle 2000 volte più piccole del più leggero fra gli atomi. Queste particelle sono proiettate con velocità grandissime e con effetti che stanno in relazione con questa velocità della quale sono animati; per essa ne risulta l'impressionabilità delle lastre fotografiche, la permeabilità attraverso metalli, ecc. Noi non abbiamo nessun esempio di una vera trasformazione chimica che si manifesti con questi caratteri e dia questi effetti.

Di più, nei corpi come il radio, il torio e l'uranio il fenomeno radioattivo è continuo e sopra di esso le variazioni di temperatura non hanno influenza alcuna. Ora è certo che questi fatti non trovano riscontro in alcuna reazione chimica conosciuta.

I fenomeni di ricomparsa della proiezione di alcuni tipi di particelle dopo che una sostanza aveva per trattamenti chimici perduto questo carattere, come avviene nei sali d'uranio dopo la separazione dell'uranio X, non permette altra supposizione che una trasformazione dell'atomo.

Il fatto poi che queste sostanze radioattive emettono costantemente una quantità di calore che si calcola per il radio a 100, piccole calorie per grammo e per ora, dimostra che si tratta di una sorgente di energia diversa dalla solita che si svolge nelle reazioni chimiche. Si pensi alla quantità di calore che un grammo di radio può fornire per centinaia anzi per migliaia d'anni, e si comprenderà che non vi sia nessuna reazione chimica capace di aver legato una così grande quantità di energia ad una così piccola quantità di materia.

Solo nell'atomo è possibile immaginare condensata tanta energia e nella sua scomposizione trovare la ragione della sua manifestazione.

Ma la prova decisiva è quella della trasformazione realmente osservata in elementi non radioattivi.

L'emanazione del radio si trasforma in elio, è questo il primo esempio osservato di una trasformazione degli elementi.

Fino dalle prime notizie date da Ramsay e Soddy (1903) sopra questa trasformazione, si sollevarono obbiezioni sull'esattezza di questa osservazione, e uomini anche di indiscussa autorità scientifica, come lord Kelwin, esposero l'opinione che l'elio che si otteneva dalla trasformazione dell'emanazione del radio fosse già occluso in precedenza nel radio stesso, altri sostennero che non si poteva escludere che si trattasse di una speciale combinazione chimica fra radio e elio, la quale spontaneamente si scomponesse.

In questi ultimi tempi le esperienze sulla trasformazione dell'emanazione del radio in elio furono ripetute da diversi sperimentatori nelle più svariate condizioni e dalle comunicazioni fatte al Congresso della Società Bunsen (maggio 1907 a Amburgo), si può dire che oramai è senza dubbio accertato che la trasformazione stessa avviene realmente e in modo continuo e che tutte le obbiezioni sollevate sono escluse. Anche dall'attinio si è ottenuto l'elio.

Ulteriori studi compiuti da Ramsay e dai suoi collaboratori anno dato risultati ancora più importanti.

L'emanazione del radio in condizioni diverse è capace, secondo questo autore, non solo di trasformarsi in elio, ma anche in altri gas nobili, Neon e Argo, di provocare la scomposizione di altri atomi noti, così è riuscito al Ramsay di ottenere le reazioni del litio e sodio da sali di rame che ne erano privi.

La scomposizione dell'atomo determina lo sviluppo di tale quantità di energia rispettivamente alla massa, da permettergli di compiere il lavoro di disintegrazione degli atomi. Questa disintegrazione, secondo recenti comunicazioni di Ramsay che qui riassumo, può essere più o meno spinta a seconda del lavoro che l'energia deve compiere.

La vita dell'emanazione è molto effimera, dopo 3 settimane non si verifica più alcun spontaneo sviluppo di calore apprezzabile con sensibilità fino a $^1/_{100}$ di grado.

Durante questa trasformazione spontanea l'energia disponibile nell'emanazione, lavora sopra sè stessa, una parte appare prima sotto forma di particelle α producendo una specie di bombardamento intenso che degrada successivamente l'atomo della emanazione (così colpito) in diversi prodotti intermedi (il radio *A*, *B*, *C*, ecc.) per finire come all'ultimo termine dei gas nobili al gas elio che è il gas più semplice del gruppo naturale a cui appartiene l'emanazione.

Questo gruppo si può rappresentare così:

Gas nobili	He — Ne — Ar — Kr — Xe	Emanazione
Peso atomico	4 — 20 — 39,9 — 81,8 — 128	200 — 213,5

Questa produzione di elio si osserva anche mettendo l'emanazione in presenza di ossigeno e di idrogeno. Se si pone l'emanazione in contatto con l'acqua si produce un doppio fenomeno, il primo è la decomposizione dell'acqua nei suoi elementi producendo però un eccesso di idrogeno variabile a seconda delle condizioni. Lo studio del fenomeno non lascia dubbio sulla provenienza di questo idrogeno, esso proviene dalla scomposizione dell'acqua.

Il secondo fenomeno osservato risulta dall'analisi spettrale dei gas prodotti in queste esperienze: non si trova più elio che in traccie, ma invece si osserva il neon in quantità apprezzabile.

Dando dunque all'energia disponibile un lavoro da compiere come la scomposizione di una certa quantità d'acqua, una parte considerevole di questa energia è assorbita da questo lavoro e la degradazione dell'emanazione non si fa più fino al termine estremo della famiglia dei gas nobili, essa si arresta al penultimo, il neon, che ha il peso atomico di 20.

Se invece si opera in modo tale da richiedere all'energia disponibile nell'emanazione un lavoro ancora maggiore, cioè mettendo in presenza dell'emanazione una soluzione di nitrato di rame, si osserva nella soluzione dopo eliminato il rame, non solo del sodio, ma anche del litio.

L'esperienza ripetuta più volte in apparecchi di vetro non contenenti litio, ha sempre dato gli stessi risultati, mentre le esperienze in bianco non hanno mai dato litio. E nel gas non si trova più traccia di elio o di neon, ma si trova dell'argo.

L'interpretazione del fenomeno è analoga a quella sopra accennata: l'energia disponibile nell'emanazione alla quale si è dato più lavoro da compiere, ha degradato il rame fino al primo termine della famiglia naturale alla quale appartiene, il litio, dando verosimilmente come prodotto intermedio il sodio, secondo termine della famiglia, l'emanazione poi non ha degradato in queste condizioni in modo completo come nel caso precedente, ma si è arrestata fino al terzo termine l'argo.

Una osservazione interessante è stata fatta: nel gas che si sviluppa spontaneamente da una soluzione acida di nitrato di torio si trova dell'anidride carbonica; l'osservazione, dice Ramsay, è stata fatta per tre volte di seguito e sarà ulteriormente studiata, però si può già fin d'ora osservare che il carbonio è il primo termine della famiglia naturale alla quale appartiene il torio.

Si può perciò pensare con ragione che esso si possa essere formato dalla degradazione del torio a spese della riserva di energia in essa disponibile.

Si intravedono qua e là delle regolarità e delle relazioni in questi fenomeni, ma sarebbe ancora prematuro formulare delle leggi. È certo che l'importanza di tali risultati è grandissima, e per intanto si può dire raggiunta la prova della trasformazione degli elementi.

Secondo le vedute attuali, dunque gli atomi risulterebbero di aggregati di elettroni nei quali si ammette di poter distinguere un nucleo di forma probabilmente sferica attorno al quale girano come pianeti attorno al sole elettroni distribuiti su varie circonferenze di diverso raggio animati da movimenti rapidissimi. La forza centripeta è l'attrazione elettrica del nucleo avente carica positiva verso gli elettroni della periferia aventi carica negativa.

Sembra probabile che il numero degli elettroni in ogni anello decresca passando dal più grande al più piccolo. Essi, malgrado l'attrazione del nucleo, rimangono nelle loro traiettorie per la grande velocità della quale sono animati.

Il periodo di vibrazione luminosa emesso da un atomo di un corpo gasoso, sarebbe lo stesso periodo di rotazione di un elettrone la cui velocità è stata leggermente alterata da una causa qualunque.

Allorchè la velocità di rotazione degli elettroni scende al di sotto di un certo valore, la stabilità del sistema diminuisce fino a che esso può rompersi portando alla formazione di un nuovo sistema più semplice con proiezione di elettroni, si ha così la trasformazione dell'atomo in atomi a peso atomico più piccolo.

È prematuro spingere più oltre la ricerca delle relazioni intime degli elettroni che costituiscono i diversi atomi, ma certamente l'interpretazione della costituzione elettronica dell'atomo ci rende conto dei fenomeni fino ad ora osservati e ne costituisce l'unica spiegazione attendibile.

Indubbiamente a nulla di più elevato mai il pensiero umano ha indirizzato il volo, nè vetta più ardita è mai stata contemplata più da vicino.

INFLUENZA SULL'INDICE DEGLI ACIDI GRASSI VOLATILI DI ALCUNE SOSTANZE USATE PER LA CONSERVAZIONE DEI GRASSI ALIMENTARI.

Nota del dott. **Carlo Grimaldi** (¹)

presentata nella seduta del 6 giugno 1908.

E. Bemelmans (²) avendo constatato che gli acidi benzoico e salicilico aggiunti ad un grasso, ne innalzano sostanzialmente l'indice degli acidi grassi volatili, esprime l'opinione che con ciò la falsificazione del burro entra in un nuovo stadio.

L'asserto del Bemelmans non è privo d'importanza, perchè tende a limitare il valore analitico dell'indice di acidità volatile, che viene considerato ancora come la guida più sicura e più valida per scoprire le sofisticazioni del burro di vacca con altri grassi alimentari; senonchè le poche ed incomplete prove, dalle

(¹) Riassunto delle ricerche che verranno pubblicate nel VI volume degli *Annali dal laboratorio chimico centrale delle Gabelle*.

(²) *Zeits. Unters. Nahrungs-u. Genussmittel.* Vol. XIII, 1907, pag. 452.

quali vennero dedotte le conclusioni del Bemelmans, fanno nascere giustificati dubbi nel giudicarle.

E fu per dissipare queste incertezze e per dare possibilmente alle predette conclusioni il loro giusto valore, che completai le ricerche iniziate dal Bemelmans; ed ora ne riassumo i risultati ottenuti:

Fra le sostanze che sono usate comunemente per la conservazione dei grassi alimentari e specialmente del burro di vacca, dell'oleomargarina e del grasso di cocco, soltanto gli acidi benzoico e salicilico ed i fluoruri posseggono un indice di volatilità, o meglio, soltanto essi (per i fluoruri è l'acido fluoridrico messo in libertà dall'eccesso di acido solforico presente) vengono trasportati dal vapore acqueo, durante la distillazione che è indicata nel metodo di Reichert-Meissl.

Ma i fluoruri di sodio, potassio, ammonio e calcio, sono completamente insolubili nei suddetti grassi, per conseguenza limitai le ricerche ai miscugli di questi cogli acidi benzoico e salicilico, perchè è indicato nel metodo di eseguire la determinazione degli acidi grassi volatili sulla sostanza fusa e filtrata.

I risultati ottenuti mi permettono di stabilire le conclusioni seguenti:

1° L'acido benzoico aggiunto al burro di vacca, all'oleomargarina ed al grasso di cocco, ne innalza l'indice degli acidi grassi volatili; l'aumento è proporzionale alla quantità di acido benzoico aggiunta ed è insignificante oppure nullo colla quantità di esso che serve comunemente per la conservazione di grassi alimentari (1 al 2 per mille).

2° L'acido salicilico aggiunto all'oleomargarina ed al grasso di cocco, ne innalza l'indice di acidità volatile, in misura però inferiore all'acido benzoico; esso invece abbassa l'indice degli acidi grassi volatili del burro di vacca, se presente in quantità superiore al 5 per mille. Per tutti tre i grassi poi l'aumento è nullo se l'acido salicilico venne aggiunto soltanto per la loro conservazione (1 per mille circa).

Fra le numerose sofisticazioni a cui va soggetto il burro di vacca, avvene una che assai difficilmente si può svelare coi metodi d'analisi attualmente in uso; essa consiste nel mescolare al burro determinate proporzioni di oleomargarina e di grasso di cocco.

L'indice di saponificazione del grasso di cocco, superiore a quello del burro, viene compensato dall'altro, a questo inferiore, che possiede l'oleomargarina; mentre il grado termico e quello refrattometrico, entrambi elevati, di quest'ultima, compensano

quelli più bassi che presenta il grasso di cocco. Soltanto l'indice degli acidi grassi volatili dei grassi adulteranti è inferiore a quello del burro, sicchè la sofisticazione riesce difficile da stabilire solo nei casi in cui viene adoperato per la preparazione della miscela un burro avente un indice di acidità volatile elevato.

Ma in aiuto dei burri aventi quest'indice basso, non potrebbe ora venire l'acido benzoico, in virtù della sua proprietà di innalzare il numero di Reichert-Meissl dei grassi alimentari? Ed è per conseguenza possibile preparare una miscela di burro di vacca, oleomargarina, grasso di cocco ed acido benzoico, la quale presenti le principali costanti fisiche e chimiche del burro naturale?

Di queste costanti, a parte l'indice di acidità volatile, sul quale ho riferito precedentemente, il grado termico diminuisce di una quantità trascurabile per la presenza di acido benzoico; l'indice di saponificazione e quello di refrazione invece s'innalzano; e questo fatto rende maggiormente difficile la preparazione di un miscuglio che risponda ai requisiti analitici richiesti per un burro di vacca genuino.

Tuttavia la sofisticazione non si presenta impossibile e riescirà tanto meno difficile, quanto più bassi saranno gli indici di saponificazione e di refrazione dei grassi adoperati.

Al solo scopo di dimostrare la verità di queste mie asserzioni, e senza voler emettere un giudizio sulla praticità e sulla convenienza della sofisticazione, riporto i valori ottenuti per le costanti determinate sopra un miscuglio contenente per ogni 1000 grammi: gr. 780 di burro di vacca (con indice degli acidi grassi volatili = 27,40), gr. 90 d'oleomargarina, gr. 90 di grasso di cocco e gr. 40 d'acido benzoico:

	Numeri	
	ottenuti per il miscuglio	limiti per il burro di vacca naturale
Indice degli acidi grassi volatili	26,10	25 — 32
„ di saponificazione	230,7	221 — 233
„ di refrazione Zeiss, a 40°	44,1	40,5 — 44,4
Grado termico al termoleometro Tortelli	30,8	G. T. tipo = 31,2[1]

La sofisticazione del burro col concorso dell'acido benzoico però si può facilmente scoprire colla determinazione dell'indice di acidità.

---

[1] Da una comunicazione verbale fattami dall'autore.

Questo è assai incostante per il burro di vacca e varia a seconda dell'età di esso; in generale però il burro fresco, atto a servire come commestibile ed avente ancora odore e sapore gradevoli, non sorpassa gli 8 gradi Köttstorfer [1] (corrispondenti a 4,49 d'indice di acidità). Ora per un miscuglio preparato con burro avente un indice di acidità = 1,60 e contenente il 10 per mille di acido benzoico, ottenni 6,45 per indice di acidità; cosicchè l'aumento dovuto alla quantità di acido benzoico presente (4,85) è da solo superiore all'indice di acidità massimo, che generalmente si riscontra nel burro fresco. Ma il 10 per mille di acido benzoico, sempre che sia ritenuta pratica e conveniente la frode, si può considerare come la quantità più piccola che potrebbe servire in pratica per la sofisticazione del burro con oleomargarina e grasso di cocco, perchè con essa s'innalza di quasi uno soltanto l'indice degli acidi grassi volatili. Perciò la sofisticazione coll'acido benzoico non potrà sfuggire all'analista che determinerà anche l'indice di acidità del burro; esso poi dovrà, per la conferma della frode, ricercare e dosare, nel prodotto in esame, l'acido benzoico.

Laboratorio Chimico compartimentale delle Gabelle di Verona.

I PRODOTTI DI DECOMPOSIZIONE DELL'OZONURO DELL'ACIDO OLEICO.

Nota di **E. Molinari** e **C. Barosi**

presentata della seduta del 6 giugno 1908.

Sin dalle prime pubblicazioni fatte da uno di noi col dottor Soncini [2] riferentisi all'azione dell'ozono sugli olii e sui grassi in generale, e sull'acido oleico in particolare, il prof. Harries ha sollevato delle eccezioni sul nostro modo d'interpretare la composizione e costituzione degli ozonuri ed anche sulla natura dei relativi prodotti di decomposizione.

L'Harries sosteneva in ripetute pubblicazioni dei *Berichte* della Società Chimica Tedesca (dal 1905 al 1908) che l'ozonuro dei com-

---

(1) Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette und Wachsarten*. Ediz. IV, pag. 792.

(2) *Annuario della Società Chimica di Milano*. Vol. XI, pag. 81; Vol. XII, pag. 26 e 81

posti acidi a doppia legatura si formava per addizione di 4 atomi di ossigeno; dalle nostre esperienze risultava invece un'addizione di 3 atomi di ossigeno, cioè di una molecola d'ozono per ogni doppia legatura.

Nell'agosto 1906 finalmente anche Harries e Thieme [1] riuscirono a preparare l'ozonuro dell'acido oleico con 3 atomi di ossigeno, e così su questo punto l'accordo fu in gran parte raggiunto.

Restava ancora la divergenza sulla natura dei prodotti di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico, perchè l'Harries sosteneva che si formavano semplicemente ed esclusivamente aldeide nonilica e aldeide semiazelaica, mentre nei nostri studi si arrivava a diversi acidi e solo a piccole quantità di aldeidi.

Sia decomponendo l'ozonuro per via secca a caldo, nel vuoto, o per via umida con alcali diluiti, o con acqua a caldo, la quantità d'aldeide ottenuta era sempre poca e invece costantemente si presentavano gli altri acidi da noi studiati e che Harries attribuiva all'ossidazione delle aldeidi.

Per escludere questa ossidazione al momento della formazione delle aldeidi, abbiamo trovato un nuovo processo di decomposizione dell'ozonuro, processo che ci permette anche di stabilire definitivamente e con sicurezza quali sono i prodotti di decomposizione degli ozonuri.

Prima di descrivere questo nuovo processo, vogliamo comunicare i risultati avuti decomponendo l'ozonuro di acido oleico greggio commerciale (*oleina*) con vari altri metodi, alcuni dei quali usati anche dall'Harries e tenendo ancora conto della quantità di aldeide risultante.

I. — Decomposizione dell'ozonuro con acqua bollente.

100 gr. di ozonuro d'oleina comm. vennero fatti bollire per 6 ore con 500 gr. d'acqua a b.m. con refrigerante a ricadere. Già dopo 4 ore non si otteneva più la reazione dell'IK caratteristica dell'ozonuro dell'acido oleico [2] e invece era evidente la reazione delle aldeidi col reattivo di Schiff (sensibilissimo).

---

(1) *Berichte d. d. chem. Gesellsch.*, 39, 2844.

(2) C. Harries, *Ann. de Chem.*, **343**, pag. 324 e Molinari e Fenaroli, *Annuario della Società Chimica di Milano*, XIII, pag. 154; però questa reazione l'abbiamo ora ottenuta anche con tutti gli altri ozonuri degli acidi linolico, ricinoleico, ecc., aumentandone la solubilità con un po' di cloroformio.

Dopo ciò si sottopose il tutto a distillazione in corrente di vapore d'acqua durante 10 ore. Nel distillato si ha un olio che galleggia sull'acqua e che forma circa il 18 % in peso dell'ozonuro (in una seconda prova si ebbe 17,4 %. La parte principale di quest'olio (circa $^3/_4$) distilla già però nelle prime 2 ore.

Quest'olio venne poi distillato da solo, e $^4/_5$ si raccolsero fra 180° e 215° e circa $^1/_5$ forma un residuo scuro quasi completamente insolubile in alcali, che si scompone a temperatura più elevata, ed ha le stesse proprietà dell'olio distillato precedentemente in corrente di vapor d'acqua dopo le prime *due ore*, ed è probabilmente la *semialdeide azelaica*.

L'olio distillato fra 180° e 215° venne trattato con poco alcali, per fissare gli acidi indi si estrassero le aldeidi sbattendo con etere. L'acido rimesso in libertà dal sale potassico è acido nonilico (v. avanti).

Nella decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico greggio (oleina comm.) si ottiene dunque complessivamente il 18 % di prodotti volatili e cioè 5,2 % di aldeide semplice, 5 % di acido nonilico e 7,8 % di semialdeide. Il restante non distilla con vapor d'acqua ed è formato da acidi vari (azelaico ed altri).

In una seconda prova di decomposizione dell'ozonuro con acqua a caldo, si operò nel seguente modo: dopo 7 ore di ebollizione *si neutralizzò* la massa con soda caustica per fissare tutti gli acidi e poi si distillarono le aldeidi semplici con vapor di acqua (per evitare la schiuma, invece del sale sodico conviene fare il sale di calcio).

In tal modo distillò il 2 % di aldeide semplice; allora venne acidificato il residuo con acido cloridrico e si continuò la distillazione in corrente di vapor d'acqua per altre *due* ore e passò circa il 7 % di un olio formato in preponderanza di acido nonilico e poca semialdeide.

II. — Decomposizione dell'ozonuro distillando direttamente in corrente di vapore d'acqua.

Sempre nell'intento di separare il più rapidamente possibile i prodotti di decomposizione dell'ozonuro, prima che subiscano una eventuale alterazione, abbiamo senz'altro distillato l'ozonuro con corrente di vapor d'acqua.

In due ore distilla il 9 % di aldeide nonilica con poca semialdeide e circa 3,5 % d'acido nonilico. Ripetendo l'operazione coll'ozonuro in presenza di eccesso d'alcali, si ebbe prima 3 %

di aldeide nonilica e poi, dopo acidificazione del residuo, distillò ancora il 6,2 % di acido nonilico.

***

Complessivamente da queste prove di decomposizione dello ozonuro dell'*acido oleico greggio*, fatte in diverse condizioni, si avrebbe avuto un rendimento da 5 a 6 % di aldeide nonilica, da 5 a 6 % di acido nonilico e da 7 a 8 % di semialdeide; il restante è formato da acido azelaico e da altri acidi, oltre quelli saturi (stearico e palmitico) contenenti già nell'oleina commerciale.

III. — Ossidabilità dell'aldeide nonilica.

Prima di usare il nuovo processo di decomposizione dell'ozonuro dell'acido oleico puro, abbiamo voluto precisare sin dove arrivava il grado di alterabilità delle aldeidi nelle nostre condizioni di lavoro e ciò per controllare anche le affermazioni di Harries sulla straordinaria ossidabilità dell'aldeide nonilica e dell'aldeide semiazelaica.

Gr. 2,75 di aldeide nonilica — ottenuta fresca dalle precedenti operazioni e solo in piccola parte ossidata — vennero trattati con un eccesso di soda caustica diluita e poi sottoposti a distillazione in corrente di vapor d'acqua durante 3 ore. Si ricuperarono in tal modo gr. 2,04 di aldeide nel distillato. Ciò dimostra che l'aldeide nonilica a caldo ed in presenza di alcali resiste abbastanza bene quasi inalterata e meno del 20 % si ossida.

Abbiamo voluto spingere l'esperienza anche sino a condizioni esageratamente favorevoli all'ossidazione, perchè l'Harries afferma che nella decomposizione del suo ozonuro si forma acqua ossigenata la quale può ossidare le aldeidi.

Non tenendo conto nemmeno pel momento delle esperienze fatte da uno di noi in comune col Fenaroli [1], e secondo le quali, col nostro ozonuro, resta molto dubbia la formazione di acqua ossigenata, abbiamo ora trattato gr. 2,92 di aldeide nonilica, poco ossidata, con eccessi di alcali diluito e di acqua ossigenata, sottoponendo quindi la massa a distillazione in corrente di vapore d'acqua. Nel distillato si ritrovò ancora il 30 % d'aldeide nonilica inalterata.

IV. — Proprietà dell'ozonuro dell'acido oleico puro.

Il peso specifico a 22° è 1,0205 e a 18° di 1,0218 (per l'acqua eguale a 1). Rispetto ai diversi solventi l'ozonuro si comporta nel seguente modo:

in etere di petrolio	pochissimo solubile a freddo
„ esano	solubile in piccola parte
„ solfuro di carbonio	alquanto solubile
„ benzolo	facilmente solubile
„ cloroformio	„ „
„ alcool assoluto	alquanto solubile.

L'ozonuro dell'acido oleico si può depurare lavandolo con etere di petrolio a freddo, essiccandolo poi nel vuoto in presenza di grasso e paraffina, per eliminare completamente il solvente.

V. — Decomposizione dell'ozonuro di acido oleico puro in presenza di bisolfito potassico.

Per impedire che durante la decomposizione dell'ozonuro possa avvenire un'ossidazione delle aldeidi o una resinificazione delle stesse (quando si usano gli alcali) si fece la decomposizione dell'ozonuro col doppio peso di bisolfito potassico, sciolto in tre parti d'acqua (soluzione concentrata quasi satura). Non si impiegò bisolfito sodico perchè poi si separa facilmente cristallizzato e complica le successive operazioni.

Scaldando due ore a b. m. questa mescolanza, con refrigerante a ricadere, tutto l'ozonuro passa in soluzione. Dopo raffreddamento tutto il liquido si estrae con etere per asportare gli acidi liberi formatisi (*A*), mentre le aldeidi e le semialdeidi restano nel liquido acquoso allo stato di composti bisolfitici (*B*) insieme a una parte di acido azelaico facilmente solubile in acqua.

Dagli acidi (*A*) dopo evaporato l'etere, si estrae facilmente l'*acido azelaico* (circa 10 °/₀ del peso dell'ozonuro) con ripetuti riscaldamenti con acqua, nella quale è solubile a caldo e poco a freddo, e già con una sola cristallizzazione fonde poi a 102° (acido azelaico puro 105°). La parte insolubile in acqua calda si scioglie in alcali diluiti sino ad esatta neutralizzazione per poter

ratterizzato (analisi: vedi comunicazioni precedenti Molinari e Soncini).

Gli acidi insolubili in acqua vennero sottoposti a distillazione in corrente di vapor d'acqua: passò così l'*acido nonilico* (circa 8 % dell'ozonuro) che da solo bolle a 255° (analisi: vedi comunicazioni precedenti). La parte che non distilla con vapor d'acqua si neutralizza con alcali e si tratta con Ca Cl_2 alla temperatura di 40°. Si ottiene così *un sale di calcio fiocoso insolubile* che si raccoglie su filtro, mentre nel liquido filtrato si trova un *sale di calcio solubile* che si può separare allo stato di *sale di ferro insolubile*, dal quale con acido solforico e con etere si ricava l'acido organico libero, cioè un olio denso (*H*) giallo scuro (circa il 3 % dell'ozonuro).

Dal sale di calcio insolubile sopraccitato si mettono in libertà i corrispondenti acidi con HCl e si estrae con etere; si rifà con essi ancora un paio di volte il sale di calcio insolubile, per purificarli, e si ottiene in ultimo una miscela di acidi che viene sottoposta a distillazione frazionata nel vuoto. A 170-180° e alla pressione di 35 mm. distilla un liquido insolubile in acqua che ha per sè stesso un punto di ebollizione di 255° a pressione ordinaria e non è altro che *acido nonilico* che non era distillato prima con vapor d'acqua (circa l'8 % del peso dell'ozonuro).

Continuando la distillazione nel vuoto (35 mm.) fra 220° e 250° si raccoglie un altro acido in forma d'una pasta bianca, la quale sottoposta a nuova distillazione nel vuoto dà un po' di acido nonilico e fra 220° e 245° ridà la pasta bianca (circa 20-22 % sul peso dell'ozonuro).

La parte che non distilla nel vuoto corrisponde a circa il 3% del peso dell'ozonuro e forma una massa bruna insolubile in alcali, e solubile in etere (forse è una semialdeide polimerizzata estratta insieme agli acidi).

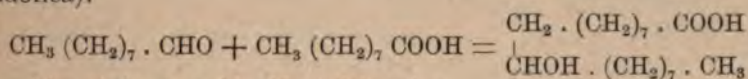
La pasta bianca con poca soda caustica, forma un sale sodico solubile e con eccesso di soda diventa insolubile anche in presenza di molt'acqua, sicchè è possibile separarlo in tal modo dagli altri acidi comuni (con potassa caustica la separazione riesce meno bene). L'acido di questo sale sodico insolubile si rimette in libertà con HCl, si estrae con etere, si essicca; allora fonde a 41°. Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,5146 di CO_2 e gr. 0,2102 di H_2O.

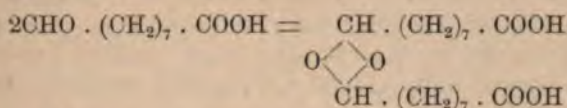
Calcolato per $C_{12}H_{26}O_3$	trovato
C = 72 %	72,49 %
H = 12 „	12,14 „

Questa sostanza non è altro che l'*ossiacido* (acido *B*) già studiato da uno di noi ([1]), il cui peso molecolare fu già trovato uguale a 330 (teorico 300). Questo acido è solubile in alcali solo quando il gruppo carbossilico è salificato, e diventa insolubile quando si salifica anche il gruppo ossidrilico.

La presenza del gruppo OH è confermata anche dal fatto, che può essere sostituito da un gruppo acetilico. Quest'acido risulterebbe dalla condensazione di una molecola di aldeide nonilica e una molecola di acido nonilico (specie di condensazione aldolica):

$$CH_3\,(CH_2)_7\,.\,CHO + CH_3\,(CH_2)_7\,COOH = \begin{array}{l} CH_2\,.\,(CH_2)_7\,.\,COOH \\ | \\ CHOH\,.\,(CH_2)_7\,.\,CH_3 \end{array}$$

sarebbe cioè un *acido-10-ossistearico*.

L'acido *H*, ricordato più sopra, che dà un sale di calcio solubile e un sale di ferro insolubile, si trasforma quantitativamente in acido azelaico, mediante ossidazione con permanganato potassico e quindi non è altro che l'acido *A* già descritto da Molinari e Soncini (l. c.) risultante da una condensazione speciale di due molecole di aldeide semiazelaica:

$$2CHO\,.\,(CH_2)_7\,.\,COOH = \begin{array}{l} CH\,.\,(CH_2)_7\,.\,COOH \\ O\langle\rangle O \\ CH\,.\,(CH_2)_7\,.\,COOH \end{array}$$

sarebbe cioè un *acido biossidiazelaico*.

VII. — Studio delle aldeidi.

1. *Aldeidi semplici*. — Dall'ozonuro decomposto con bisolfito, dopo separati gli acidi, scacciata l'anidride solforosa e neutralizzato il residuo, si estrae con etere circa il 20 % (del peso dell'ozonuro) di un'aldeide, la quale è diventata ora quasi completamente insolubile in bisolfito sodico ed è pure insolubile in alcali, ciò che dimostra non essersi l'aldeide ossidata, ma bensì *polimerizzata*.

Sottoposta a distillazione nel vuoto (50 mm.). fra 85 e 105° passa un liquido denso che ben presto si trasforma in aghi bianchi (circa 2–2 ½ % dell'ozonuro) che fondono a 28°, insolubili in acqua, in alcali e in bisolfito sodico, solubili invece in cloroformio ed in etere; essi dànno una debolissima reazione

([1]) Molinari e Soncini, *Annuario della Società Chimica di Milano*, 1906, pag. 84.

delle aldeidi. Fra 160° e 230° distilla un altro prodotto liquido (*Z*) (circa 15 % dell'ozonuro).

L'aldeide polimerizzata dà un peso molecolare, per via ebullioscopica, in cloroformio, di 374° e 346° (con degradazione sino a 267 e 253).

All'analisi si ebbero i seguenti valori:

I gr. 0,1720 di sostanza diedero gr. 0,4772 CO_2 e gr. 0,1942 H_2O
II „ 0,2206 „ „ „ 0,6120 CO_2 „ 0,2534 H_2O

Calcolato per $C_9H_{18}O$	C = 75,98 %	H = 12,76 %
Trovato I	„ = 75,67 „	H = 12,63 „
„ II	„ = 75,66 „	H = 12,85 „

Si tratta dunque di un prodotto risultante dalla condensazione di tre molecole di *aldeide nonilica* ($C_9H_{18}O_3$), cioè di *aldeide paranonilica* (per analogia colla paraldeide comune. Questo prodotto di condensazione non si ottiene quando si scompone l'ozonuro dell'acido oleico con sola acqua a caldo.

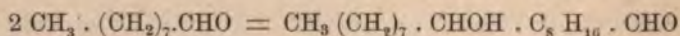
Il prodotto *Z* (vedi sopra) che distilla nel vuoto fra 160° e 230°, venne ridistillato a pressione ordinaria, spostando sempre l'aria con CO_2 per evitare delle ossidazioni e si ottenne a 190° una piccola porzione d'un liquido quasi incoloro (*X*) che dà la marcata reazione delle aldeidi col reattivo Schiff e una buona parte (*T*) rimane non distillata nel matraccio. Del prodotto aldeidico *X* si preparò il semicarbazone che cristallizza da alcool metilico acquoso in una massa bianca che fonde a 54° e dà un peso molecolare di 306 in soluzione di cloroformio per via ebullioscopica.

La combustione diede i seguenti risultati analitici:

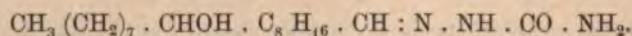
I gr. 0,0940 di sostanza diedero gr. 0,01132 di azoto (corretti)
II „ 0,1602 „ „ „ 0,01934 „ „

Calcolato per $C_{19}H_{39}N_3O_2$ (p. mol. 341)	N = 12,33 %
Trovato I	N = 12,04 „
„ II	N = 12,07 „

Si tratta in questo caso del semicarbazone di un altro prodotto di condensazione dell'aldeide nonilica e cioè *dell'aldolo:*

$$2\,CH_3 . (CH_2)_7 . CHO = CH_3 (CH_2)_7 . CHOH . C_8H_{16} . CHO$$

il quale dà il seguente semicarbazone:

$$CH_3 (CH_2)_7 . CHOH . C_8H_{16} . CH : N . NH . CO . NH_2.$$

***

2. *Semialdeidi.* — Queste vennero estratte con etere, come ultimo prodotto (*G*) nella decomposizione dell'ozonuro con bisolfitó potassico. Dopo eliminato l'etere si ottiene un olio molto denso, bruno che dà una debole reazione delle aldeidi col reattivo Schiff, e *non si combina più col bisolfito potassico, non dà un semicarbazone ed è abbastanza solubile in alcali.*

Questo olio denso, che dovrebbe essere l'aldeide semiazelaica corrisponde invece probabilmente ad un suo prodotto di condensazione, e ad ogni modo in parte si è ossidata, perchè trattandola ripetutamente con acqua bollente se ne scioglie una metà allo stato di acido azelaico e l'altra metà è formata da parti uguali di due acidi; uno di questi dà un sale di calcio insolubile e l'altro un sale di calcio solubile e un sale di ferro insolubile.

Quest'ultimo acido messo in libertà si presenta come un olio giallo scuro e non è altro che l'*acido perossidiazelaico* (vedi acido *H*) che per ossidazione con permanganato si trasforma in acido azelaico.

L'acido che dà il sale di calcio insolubile, pare sia formato da una miscela di acidi bibasici (determinazione con sali di calcio) che si possono separare perchè con cloroformio se ne asporta uno, con benzolo se ne asporta un secondo e il terzo è dato dal residuo insolubile in quei solventi.

I pesi molecolari di questi acidi sono compresi fra 310 e 400, si tratta dunque anche qui di prodotti di condensazione delle semialdeidi, formanti acidi bibasici diversi che devono essere studiati ulteriormente.

Milano, 30 maggio 1908. — Laboratorio chimico della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.

mangono chiuse. Ma, se per la lavorazione forzata non si ha modo di abbandonare il prodotto per almeno due giorni e non si attende che sia completamente freddo, la vuotatura riesce oltremodo fastidiosa per lo sviluppo dei gas occlusi e per la tensione relativamente grande che ha l'acido fluosilicico a temperatura di poco superiore a quella dell'atmosfera. L'irritazione che i vapori di questa sostanza provocano agli organi della respirazione ed agli occhi allontana sempre più la maestranza da questo lavoro, ed infatti, mentre anticamente la vuotatura del perfosfato si retribuiva nella misura di 2 a 3 cent. al quintale, oggi ne occorrono 6-7 e le lamentele crescono ognora nella stagione estiva quando il perfosfato non si raffredda completamente.

Un miglioramento sensibile nelle condizioni igieniche si ebbe otto anni or sono, allorchè nei propri stabilimenti di Treviglio e di Milano il sig. Pietro Curletti incominciò a costrurre le camere dei perfosfati ad alcuni metri dal suolo, nell'intento di conseguire una più razionale applicazione della polverizzatrice a coltelli ideata da Klopsch e precisamente per aver modo di far discendere il perfosfato ancor caldo e tagliuzzato in una corrente d'aria che lo raffreddi e lo essicchi. Colle camere ad un livello più elevato e con porte a grande luce riesce facile la ventilazione naturale e si ha la possibilità di scaricare il perfosfato da apposite aperture del pavimento direttamente nei vagoncini o su un trasportatore a nastro. Questa disposizione, che ho descritta in una precedente mia rivista (1), è stata è applicata in parecchie fabbriche ed in Germania se ne contendono la priorità Elschmer, Ritter von Grueber e F. Lorenz.

Ma lo spediente che doveva risolvere il problema della vuotatura delle camere in modo esclusivamente meccanico, doveva essere, a mio avviso, quello di ricorrere alle draghe che servono allo scavo delle sabbie.

Come è facile concepire, se si fa avanzare su un binario posto perpendicolarmente alla porta delle camere dei perfosfati, un elevatore a tazze disposto su un'asta mobile e che può descrivere un determinato arco intorno all'albero verticale fissato su una piattaforma girevole, le tazze, col labbro frastagliato, devono necessariamente rimuovere il perfosfato e riversarlo nei vagoncini, analogamente a quanto accade col cavafango, in ispecie se il perfosfato è sottoforma spugnosa e leggiera, quale si ottiene colla mescolatrice a forza centrifuga ideata dal cav. Vertua su

---

(1) *L'Industria*, 1905, pag. 602.

alcune mie indicazioni e recentemente introdotta dalla ditta Krupp (Grusonwerk di Magdeburgo).

Tre anni or sono credetti perciò di invitare un noto stabilimento meccanico, che mi aveva fornito il materiale per alcune fabbriche di concimi chimici, a volermi presentare un preventivo per la fornitura di una vuotatrice meccanica dei perfosfati secondo il concetto sopra accennato, ma, trattandosi di un ordigno del quale non si era mai occupato, non si trovò in grado di assecondarmi

Più solleciti furono per contro i costruttori tedeschi dopo l'appello che l'Associazione dei fabbricanti di concimi chimici della Germania loro diresse nella riunione del dicembre 1905.

Infatti, un anno appresso nelle officine dell'Anglo-Continental Guano-Werke, questo sodalizio poteva vedere in funzione un apparecchio per la vuotatura meccanica; nel maggio 1907, in occasione del Congresso generale a Danzica, la stessa Associazione ebbe visione di un altro apparecchio nella fabbrica di Moritz Milch e C.; dal novembre 1907 funziona pure un terzo apparecchio ideato dall' ing. Hövermann nella Vienenburger Fabrik della Merckschen Guano-und Phosphat-Werke A. G. ed altre disposizioni si annunziano dovute a Cyganek ed a F. Lorenz.

Keller, nello stabilimento dell'Anglo Continental Guano-Werke A. G., ha risolto il problema col rendere mobile tutta una parte delle camera trasformandola in una paratoia che si solleva durante la vuotatura.

Il meccanismo che permette di togliere il perfostato (fig. 1) consiste in un carro sormontato da una intelaiatura di ferro, che si muove su guide disposte parallelamente alla parete mobile della camera e serve di supporto e per manovrare un braccio bilanciato da un contrappeso. Questo braccio, che si mantiene orizzontale, porta alle due estremità le pulegge sulle quali si avvolge una catena continua munita di rastrelli che graffiano la superficie del perfosfato e lo fanno cadere entro un vagoncino esterno. Tanto il movimento della catena, quanto quello di abbassamento graduale del braccio, sul quale questa scorre, e di translazione del carro lungo la fronte della camera, avvengono meccanicamente ed in modo automatico, sicchè non si rende necessario l'accesso degli operai e gli organi meccanici non sono esposti alle emanazioni acide.

Coll'apparecchio descritto si riesce a scaricare 400 quintali di perfosfato in un'ora e coll'intervento di un solo operaio. La spesa per l'impianto ammonta a L. 12-15,000 ed il funzionamento esige una forza di 5 HP.

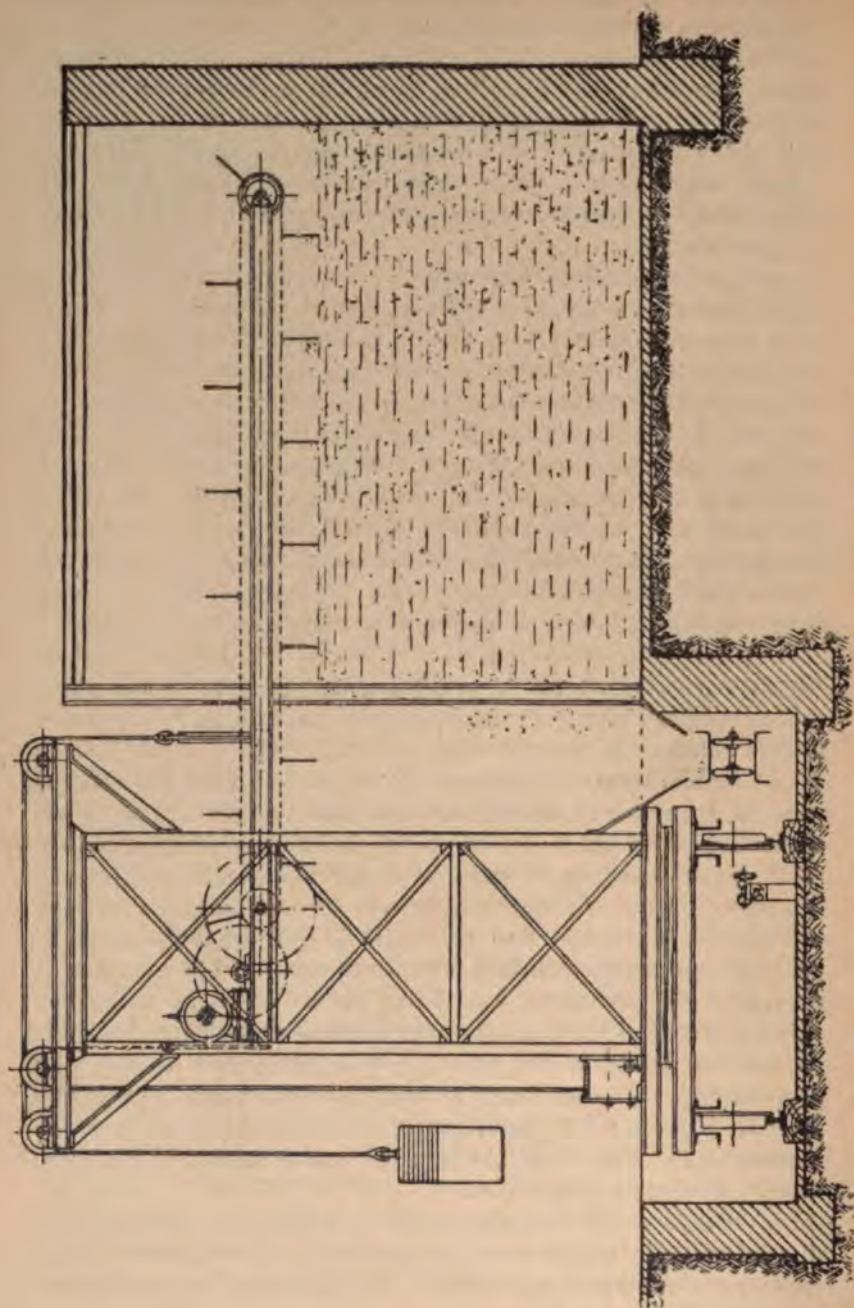



Fig. 1. — Apparecchio Keller per la vuotatura meccanica delle camere di perfosfato.

Secondo la dichiarazione dell'inventore Keller, in due anni di esercizio l'apparecchio non costò che L. 500 per le modificazioni e riparazioni che ha subite.

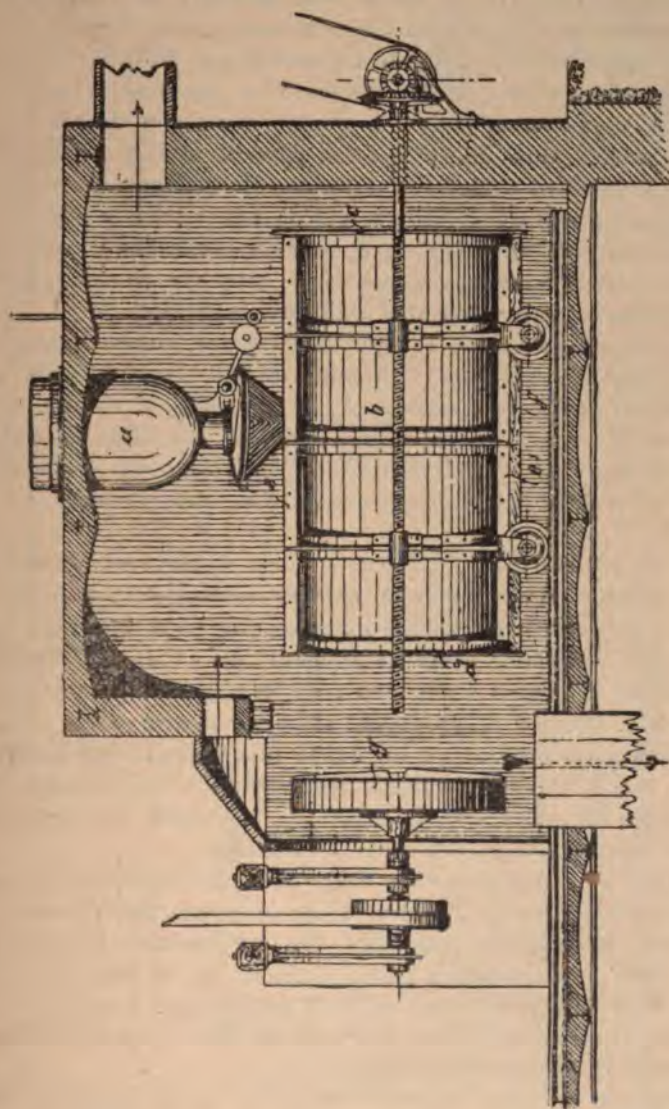



Fig. 2 — Apparecchio della Ditta Moritz Milch & C.

Per ridurre in polvere il perfosfato e rendere possibile l'evacuazione meccanica, la ditta Moritz Milch e C. si è appigliata allo spediente di cui da tempo si valgono i fabbricanti di glu-

cosio per grattugiare il loro prodotto in pani (*massè*), di affettare, cioè, il perfosfato con dei coltelli fissati radialmente su un albero dopo che si è rappreso. La miscela di acido solforico e di fosforite cade (fig. 2) dalla mescolatrice *a* nel recipiente *b*, che è spostabile sulle rotaie disposte nelle camere usuali, sicchè nessuna modificazione si rende necessaria per ciò che concerne la condensazione dei gas. Il cilindro *b* ha una fessura longitudinale alla parte superiore ed è munito di bocche di scarico in basso, che si aprono allorquando si procede alla vuotatura. Togliendo il fondo *d* e facendo avanzare il recipiente *b* mediante le viti continue disposte sui fianchi, la affettatrice *g* può penetrare nell'interno del cilindro, a mano a mano che il perfosfato cade nel canale sottostante, perchè i sopporti pensili e la puleggia passano attraverso alla fenditura superiore.

A questa disposizione si può rimproverare, innanzi tutto, l'inconveniente di esporre tutto il materiale di ferro all'azione degli acidi che si sviluppano durante il trattamento, di ridurre notevolmente la capacità utile della camera e di rendere necessario l'accesso degli operai per togliere il fondo mobile e aprire le bocche di scarico del recipiente cilindrico che contiene il perfosfato.

G. H. Allibon in Inghilterra e l'ing. G. Hövermann in Germania hanno rinunziato alle camere rettangolari fino ad ora adottate e preferiscono quelle circolari per farvi agire internamente due raschiatoi fissati radialmente su un albero verticale, che trovasi al centro e che può scendere gradatamente fino al pavimento. Innanzi di procedere al riempimento della camera cilindrica, vi si dispone su un fianco una cassa a sezione triangolare, che si spinge, mediante apposite viti, verso l'asse dirigendovi lo spigolo acuto, in modo da occupare un cuneo che dal pavimento giunge pressochè al soffitto.

Allorchè si deve procedere allo scarico del perfosfato, la cassa triangolare si ritrae all'esterno e perciò questa lascia libero un condotto verticale che comunica con un canale inferiore nel quale cade il perfosfato a mano a mano che il raschiatoio circolare *a* lo spinge sul caminetto di scarico così predisposto (figura 3). Alle camere circolari si assegna di solito un diametro di 3,5 a 4 m. e un'eguale altezza.

Il primo apparato costrutto funziona dal 1° novembre 1907 e l'esperienza dirà se è trascurabile la corrosione a cui saranno probabilmente esposti il raschiatoio, l'albero ed il collaretto, che rimangono sulla vôlta della camera, durante lo svolgimento dei gas.

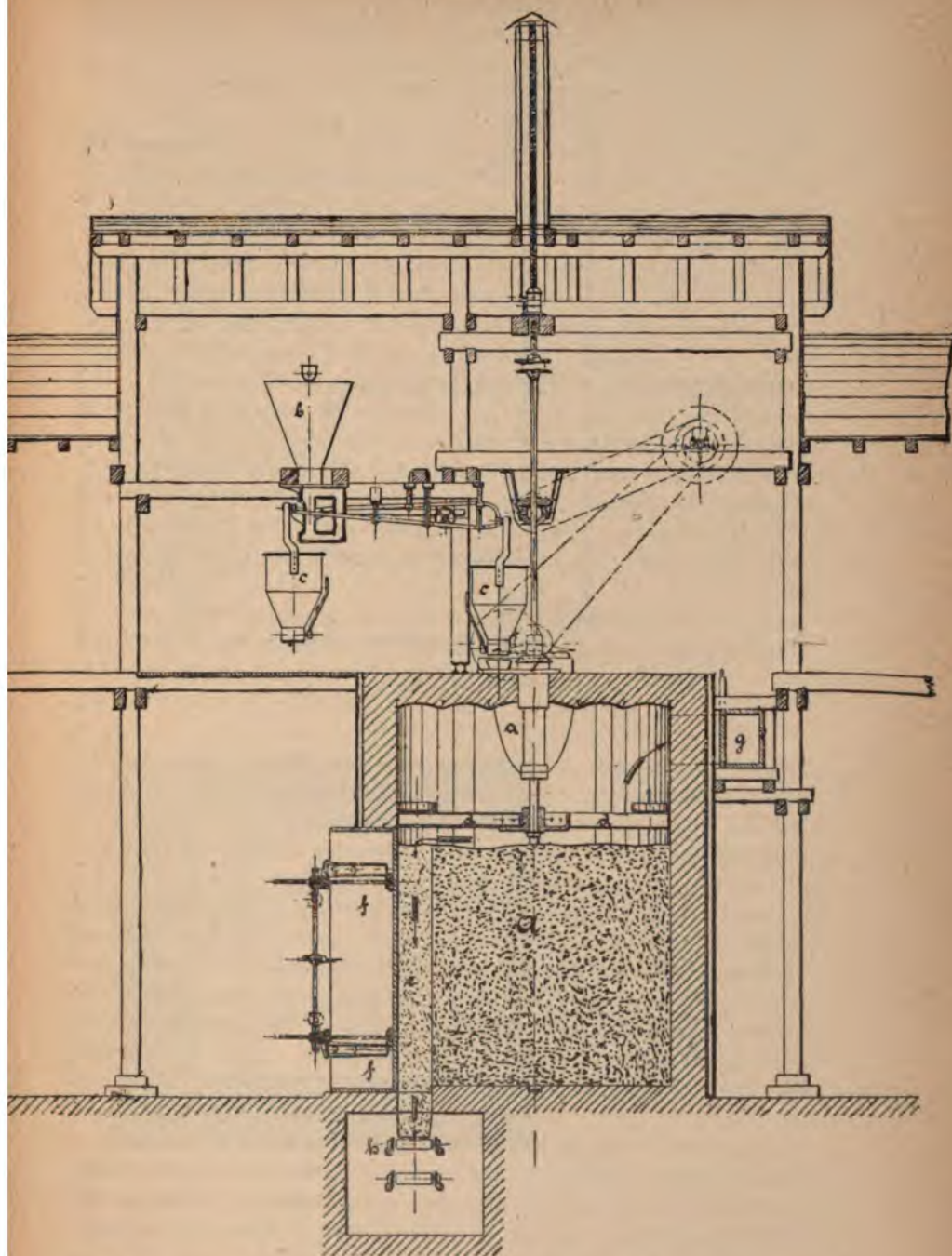



Fig. 3. — Apparecchio Hoevermann per la vuotatura delle camere di impasto dei perfosfati.

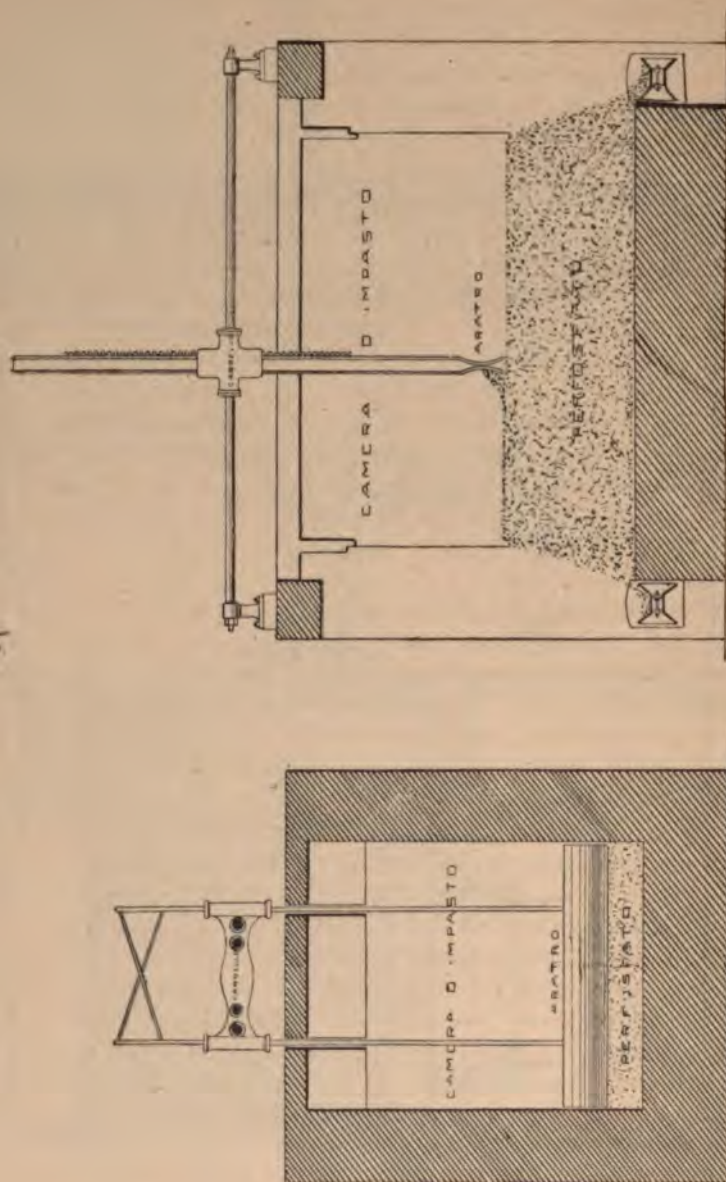



Fig. 4 e 5. — Apparecchio dell'ing. Allegri per la vuotatura meccanica delle camere di impasto dei perfosfati.

Volendo evitare questo inconvnieente, sembrami si dovrebbe trovar modo di introdurre il raschiatoio da una fessura praticata sul soffitto della camera, che si potrebbe mantenere chiusa con un coperchio, i bordi del quale potrebbero poggiare entro un canaletto di sabbia, ma si comprende che il tratto verticale dell'albero che rimane libero abbisognerà di speciali guide perchè non sia soggetto ad inflettersi.

Per rendere più economica la costruzione, a mio avviso, si potrà sopprimere il meccanismo per la introduzione della cassa a sezione triangolare, ricorrendo semplicemente ad un cilindro che gira intorno ad un cardine e nel quale ad un lato scoperto fa riscontro un altro coperto, come nelle ruote che anticamente servivano al ricevimento degli esposti.

Da questa breve rassegna appare che il problema della vuotatura delle camere di perfosfato si è avviato in breve tempo verso una soluzione, che soddisfa indubbiamente i voti degli igienisti ed io non dubito che gli apparecchi descritti troveranno rapida diffusione se i costruttori saranno in grado di offrire sicure garanzie sulla loro durata e sul loro funzionamento e se con opportune semplificazioni renderanno più accessibile il costo di impianto.

Mi terrò fortunato, se, richiamando l'attenzione su questo argomento, mi riuscirà di invogliare i nostri industriali ad occuparsi dello studio di questo problema.

L'appello che ho diretto alle fabbriche nazionali di concimi chimici, nella rassegna soprariferita, non è rimasto senza frutto. Sono lieto di constatare che le Fabbriche riunite degli agricoltori italiani hanno introdotto nel loro stabilimento di Treviglio una nuova disposizione ideata dall'ingegnere A. Allegri per la vuotatura meccanica delle camere d'impasto dei superfosfati che merita di essere conosciuta, sia per la tenue spesa di impianto, sia perchè sembra possa trovare applicazione anche negli impianti già esistenti con lievi modificazioni. L'inventore si lusinga di avere raggiunta la massima semplicità possibile congiunta alla condizione di non esporre nessuno degli organi meccanici all'azione dei gas che si sviluppano durante il trattamento della fosforite coll'acido solforico.

Come appare dalle figure 4 e 5, l'apparato consiste essenzialmente di una specie di aratro, le cui orecchie prendono tutta la larghezza della camera e sono portate da due montanti che passano attraverso a due fenditure parallele praticate nel soffitto

e che fanno capo ad un carrello scorrevole fra due guide, per modo che ricevono un movimento di va e vieni da un meccanismo non indicato nel disegno, ma che è conseguito in modo altrettanto semplice quanto pratico.

I due montanti che portano l'aratro sono abbassati automaticamente col mezzo di una cremaliera, sicchè l'orecchia dell'aratro può asportare uno straterello di superfosfato da tutta la superficie, tanto allorchè si muove verso una delle porte, come quando rifà la strada percorsa, rovesciando il prodotto sui trasportatori a nastro che corrono sui due fianchi aperti delle camere.

Durante il riempimento della camera l'aratro rimane all'esterno e le fessure del volto possono essere facilmente otturate.

La potenzialità della macchina è calcolata per modo che permette di estrarre dalle camere di impasto 200 quintali ogni ora, richiedendo una forza di 4 HP.

Secondo l'ing. Allegri, coll'adozione di questo apparato si riduce notevolmente la spesa per l'estrazione del perfosfato e la fabbrica è sottratta al pericolo di trovarsi alla discrezione ed alla volontà di pochi operai, che non sempre si possono sostituire.

A mio avviso questa disposizione si presenta dal punto di vista costruttivo assai meno complicata delle precedenti. È però vero che il palco superiore delle camere è occupato dalle guide del carrello, ma, come si comprende, il servizio attorno alla mescolatrice ed il caricamento di questa possono essere disposti altrimenti. In punto alle dimensioni, è inutile osservare che allorquando la camera di impasto è pressochè vuota i due montanti dell'aratro diventando bracci di leva abbastanza rilevanti fanno aumentare la resistenza al movimento del carrello e perciò conviene che l'altezza della camera non superi 3 metri.

Avendo avuto occasione di assistere al funzionamento di questo apparato posso confermare che è soddisfacente e non esito credere che la innovazione caldeggiata troverà facile accoglienza.

Cronaca della Società

Resoconto delle sedute.

Seduta del 7 novembre 1908.

Ordine del giorno: Commemorazione del dott. Giuseppe Pessina.

La commemorazione del defunto socio venne fatta da Carlo Ciongo, presidente dell'Associazione chimica farmaceutica lombarda.

Alla riunione intervennero i presidenti delle Associazioni farmaceutiche di pressochè tutta Italia, ed i rappresentanti delle Autorità cittadine, i quali pure vollero rendere omaggio alla vita operosa e nobilmente vissuta dell'estinto, che per l'intelligenza sua acuta e versatile e per l'amore profondo che portò alla sua professione ed ai colleghi ha lasciato gratissimo ricordo.

Seduta del 14 novembre 1908.

Ordine del giorno: Conferenza del prof. Camillo Manuelli sul tema: L'industria dei derivati del cianogeno dall'azoto atmosferico.

La conferenza è riportata per intero nelle comunicazioni originali.

Seduta del 21 novembre 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° R. Belasio: Analisi dell'argentana per via elettrolitica — 3° G. Pollacci: Azione catalitica del carbonato di potassio nella azotazione del carburo di calcio.

Presidenza del prof. Carrara. È presentata la domanda a socio del dott. Rinaldo Natoli della Scuola Cantonale di commercio di Bellinzona.

In assenza dell'Autore si dà per letta la nota del dott. Belasio sulla determinazione dell'argentana per via elettrolitica. In seguito il dott. Pollacci riassume i risultati delle sue esperienze sull'azione catalitica del carbonato potassico nell'azotazione del carburo di calcio.

Dopo alcune raccomandazioni dell'ing. Ceccarelli sul funzionamento della sala di lettura, il prof. Molinari, ricordando il caso occorso a un suo assistente, il dott. Bonacina, vorrebbe che la Società si interessasse, perchè l'Autorità giudiziaria nell'assumere informazioni di chi fa domanda di perito pel Tribunale non ricorra come fa comunemente ai portinai e non si preoccupi del colore politico del richiedente.

Il prof. Carrara conviene che il fatto è grave se costituisce una abitudine e in tal caso crede che sia doveroso occuparsene.

Il dott. Galli conferma che le informazioni sono richieste senza criterio, ma attribuisce la colpa alla poca oculatezza degli incaricati di assumerle. Il prof. Gabba non crede che la Società debba occuparsi di simili quistioni che escono dal programma tracciato dallo Statuto. Il presidente, dopo osservazioni di Carini, Ceccarelli e le insistenze di Molinari, si incarica di assumere informazioni e rimanda la discussione alla prossima seduta.

Seduta del 5 dicembre 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza — 2° Relazione della Commissione per il premio di L. 500 da conferirsi alla Memoria pubblicata nell'Annuario durante l'anno 1907 — 3° Proposta della Commissione per gli accordi fra le varie Biblioteche — 4° Discussione sul regime daziario degli oli di semi e sulla importazione del sapone di Marsiglia — 5° Relazione su alcune ricerche eseguite nel Laboratorio per gli studi sulle sete.

Presidenza del prof. Gianoli. È proclamato socio il dott. Rinaldo Natoli di Bellinzona.

Il Presidente comunica che il Governo ha accolto il voto espresso dal Sodalizio perchè sia facilitata l'importazione degli oli destinati ai motori a combustione diretta ed ha infatti ridotto il dazio da L. 8 a centesimi 20 per 100 kg., sicchè, accanto all'energia elettrica ed a quella prodotta dal litantrace, l'industria italiana può ora disporre anche di questa nuova sorgente di forza, che in determinate circostanze rappresenta un notevolissimo progresso.

Riferendosi a quanto ha esposto nella adunanza del 22 febbraio scorso ed all'incarico che ebbe di far pratiche presso il Governo affinchè siano esonerati dalla sorveglianza gli autoclavi di piccole dimensioni destinati alle esperienze di laboratorio, il Presidente si disse lieto di poter annunziare che con decreto 30 settembre p. p. il Ministro ha concesso l'esonero per quelli di capacità inferiore a 25 litri, qualunque sia la pressione a cui sono sottoposti, quando però soddisfino alle condizioni volute di sicurezza; mantiene però l'obbligo della denunzia ed esige il collaudo da parte dei tecnici a ciò designati. Assicurò che l'Associazione utenti caldaie a vapore di Milano troverà modo di rendere meno onerose queste pratiche e perciò, se i detentori degli

autoclavi vorranno rivolgersi alla Segreteria della Società, questa provvederà col tramite dell'egregio ing. Perelli, a soddisfare alle nuove disposizioni volute dal Governo.

Il prof. Gianoli ha lamentato che anche nella nuova ordinanza non sia stata fatta alcuna eccezione circa l'obbligo di munire gli autoclavi di chiavi di scarico e di tubi di livello, organi questi inconciliabili coi recipienti riscaldati a fuoco diretto della capacità di pochi litri, quali occorrono nelle ricerche chimiche. Lamentò, inoltre, che nel nuovo regolamento non figura alcun accenno su quella categoria di pentole, nelle quali oltre al vapor d'acqua agiscono vapori o gas, che offrono pericoli ben maggiori dei soliti recipienti di vapore e sollecitò i colleghi a voler rispondere al questionario sul regime degli autoclavi che la Presidenza ha inviato ai soci, per essere in grado di formulare precise proposte.

Ricordati i dubbi esposti nella seduta del 6 giugno p. p. sulla opportunità di stabilire un premio di L. 200.000 per l'impianto di una grande fabbrica di acido citrico, il Presidente riferì che il Governo ha deciso di attendere che gli enti locali interessati abbiano a versare parte del premio e che per venire in aiuto dell'industria agrumaria ha ottenuto dal Parlamento e dal Senato l'approvazione di una legge speciale per la istituzione di una Camera agrumaria alla quale vengono concesse delle facoltà che condurranno indubbiamente a gravi sagrifici per l'erario. La Commissione nominata in seno al Sodalizio, secondo il voto espresso nella seduta sopra accennata, e composta del prof. Koerner, dott. R. Lepetit, prof. Molinari, dott. Morselli, dottor Belloni e ing. Frigerio, si occupa ora di studiare i provvedimenti che nell'interesse dell'industria agrumaria italiana si dovranno propugnare.

Il Presidente diede comunicazione del risultato del Concorso per il premio di L. 500 che ha istituito per la migliore memoria pubblicata nell' " Annuario della Società Chimica " durante il 1907. La Commissione presieduta dal prof. Ciamician e composta del prof. L. Gabba, dott. Lepetit e prof. Fino, ha giudicato che nessuna memoria è meritevole del premio, quando si escludono i lavori pubblicati dai membri del Consiglio, e perciò propose che il concorso sia rinnovato per l'anno prossimo.

In seguito, ad iniziativa del Presidente della Società Chimica, i delegati del Politecnico di Milano, della R. Scuola Superiore di Agricoltura, della Società d'Incoraggiamento e della Biblioteca di Brera si sono accordati per il riordinamento delle Biblioteche annesse a questi Istituti. Preoccupati della impossibilità di tenerle al corrente delle pubblicazioni scientifiche per l'esiguità delle dotazioni concesse e convinti che il progresso intellettuale ed economico del Paese è in stretto rapporto coi mezzi di cui gli studiosi dispongono per estendere le loro cognizioni e attingere nuovi stimoli alle loro ricerche, hanno diretto una circolare agli enti morali ed a quanti si interessano allo incremento della scienza e dell'industria, facendo appello perchè vogliano contribuire all'acquisto delle pubblicazione moderne di cui di-

fettano le biblioteche di questo centro importante di attività. Nell'intento di rendere più facile il cómpito assunto e per evitare l'acquisto in doppio delle stesse opere, gli Istituti sopraiferiti si sono ripartiti i diversi rami di scienze col proposito di dirigere i loro sforzi entro un campo determinato e per completare più sollecitamente la collezione dei libri e delle pubblicazioni periodiche.

Il Presidente, coll'assentimento dei soci presenti, ha espresso la speranza di vedere accolto favorevolmente il suo voto ed ha ringraziato i delegati degli Istituti del valido loro concorso.

Circa il regime daziario degli oli di semi in relazione alla crescente esportazione del sapone di Marsiglia, il Presidente, ricordate le origini e le proprietà del sapone di Marsiglia, aggiunge:

Gli scarsi raccolti delle olive e la necessità di utilizzare gli oli di seconda spremitura dei semi oleosi, che non sono commestibili, indussero i fabbricanti francesi a sostituire, in tutto od in parte, all'olio d'oliva l'olio di arachide, il quale offre la proprietà di fornire un sapone che induce all'acqua una maggior vischiosità di quella che si ha col sapone d'oliva e perciò si adatta meglio alle operazioni di lavaggio a freddo. Per questo fatto molti preferiscono il sapone che si qualifica di Marsiglia, non già perchè proviene da quelle fabbriche, ma per il suo comportamento, che si stacca da quello del sapone ottenuto coll'olio d'oliva.

Attualmente ai nostri vicini riesce facile mantenersi padroni del mercato per le condizioni favorevoli create dai nostri trattati di commercio, i quali permettono di importare in Italia circa 3.000.000 di kg. di sapone. Del come sia resa economicamente possibile la invasione di questo prodotto, che è gravato di un dazio di L. 6 al quintale, e del perchè i nostri fabbricanti non siano in grado di produrlo in condizioni da poter lottare vittoriosamente, è facile trovare la spiegazione nel trattamento doganale a cui sono soggetti gli oli di semi rispetto al sapone. A questo riguardo basterà ricordare che da noi non si produce olio di arachide e perciò deve essere importato dall'estero, ma il Parlamento nostro, nell'intento di proteggere l'olivicoltura, ha creduto di applicare agli oli di semi il dazio di L. 24, che può dirsi proibitivo. Questo provvedimento troverebbe giustificazione laddove fosse ristretto agli oli commestibili, per premunirsi contro la possibilità che siano impiegati per sofisticare gli oli d'oliva, come accadeva coll'olio di cotone, pel quale non si è esitato ad imporre un dazio di L. 38. L'incongruenza del regime vigente sta in ciò, che i 30.000 quintali di sapone importati dalla Francia e preparati a base di olio di arachide non sono soggetti che a un dazio di L. 6, sicchè tutto sembra ordito per favorire le fabbriche di Marsiglia a danno delle nostre. Tenendo conto del contenuto di acidi grassi, devesi dedurre che sotto forma di sapone è lecito importare l'olio d'arachide a L. 10 al quintale.

Per salvaguardare gli interessi della finanza e nel contempo per non offendere quelli della olivicoltura, non rimane, a nostro avviso, che di denaturare artificialmente gli oli di arachide rendendoli inser-

vibili per la alimentazione, prescrivendo che abbiano un tenore di acidi grassi liberi non minore di 25 % e applicando a questi oli il trattamento stabilito per gli acidi grassi liquidi di L. 4. In tal modo verrebbe assicurata la produzione del sapone alle fabbriche nazionali e coll'olio di arachide importato troverebbe impiego anche l'olio di oliva che vi deve esser associato, mentre l'erario non sarebbe sottoposto a gravi sacrifici.

In seguito alla relazione del Presidente, l'Assemblea approva ad unanimità il seguente voto:

" La Società Chimica di Milano fa voti perchè sia resa possibile la fabbricazione dei saponi uso Marsiglia e chiede che sia concessa la importazione degli oli d'arachide non commestibili, mediante la denaturazione con acidi grassi in modo che l'acidità complessiva non sia inferiore a 25 %, assimilandoli nel trattamento daziario all'oleina del commercio. "

Il prof. Gianoli, per incarico della Commissione per gli studi della seta, espose in seguito i risultati delle ricerche comparative eseguite nel Laboratorio per le esperienze sulla seta, sulle diverse varietà di bozzoli del commercio e sulle sete che se ne ritraggono, per stabilire le costanti fisiche e chimiche e la relazione esistente fra queste ed i pregi ed i difetti che offrono nei riguardi tessili. Diede ragione dei metodi di indagine seguiti e mostrò, raccolti in due grandi quadri, i risultati numerici ottenuti dall'esame di parecchie varietà di bozzoli e dei filati greggi che questi fornirono. Le qualità fino ad ora esaminate furono: bozzoli bianchi Kutais (Caucaso), bianchi del Turkestan, incrocio giallo chinese, gialli di Grecia, gialli di Adrianopoli, bianchi persiani, gialli di Salonicco, gialli toscani, gialli piemontesi e bianchi chinesi.

Poichè per ogni varietà si resero necessari 1200 assaggi, il relatore rese omaggio alla operosità dei suoi collaboratori dottori Colombo e Baroni ed espresse la speranza che i documenti analitici raccolti abbiano a servire di base per eventuali miglioramenti delle razze coltivate e riescano utili a coloro che si occupano del controllo delle sete, essendo riusciti a piena conferma dei criteri adottati dal Laboratorio annesso alla Stagionatura di Milano per giudicare se i filati sono genuini o se ricevettero speciali preparazioni per aumentarne il peso.

Il prof. Gianoli ha richiamato, inoltre, l'attenzione sulle discordanze che si verificano nei risultati analitici che si ottengono allorquando si determina la proporzione della bozzima esistente sulle sete crude dopo la stagionatura, rispetto a quelli che risultano analizzando le stesse sete prima di sottoporre il campione a questa operazione. Siccome nelle contrattazioni commerciali la liquidazione dell'ammontare della merce è basata sul peso mercantile, cioè in base all'umidità normale dell'11 % che si stabilisce in seguito alla stagionatura, si comprende che nel computo devono entrare soltanto le sostanze che rimangono sulla fibra dopo la essiccazione e che non si possono adde-

bitare quelle che si volatizzano. Da ciò la necessità di eseguire le analisi sul filato stagionato, riservando l'esame di quello originale al caso in cui la bozzima è composta di sostanze che possono influire sfavorevolmente sulla conservazione della seta e sulle operazioni tintorie.

Sapendo che fra le sostanze che si impiegano per facilitare le operazioni di dipanamento e molinaggio figurano la glicerina, la vaselina e il sapone, fu determinata la quantità di questi prodotti che durante la stagionatura è asportata dalla corrente d'aria calda. I risultati ottenuti provano che la proporzione di bozzima che il filato perde è assai considerevole e di questo fatto importa che il commercio serico sia edotto per evitare ingiuste contestazioni.

Da ultimo il prof. Gianoli riassunse i controlli eseguiti dal dottor Sisley nella tintoria Vulliot, Ancel e C. di Lione, che questi dirige, per stabilire la efficacia del reattivo che ha introdotto nella pratica tintoria per accrescere la durata dei tessuti di seta tinti coi sali di stagno.

Esaurito l'ordine del giorno, il prof. Molinari risolleva la questione dei periti di cui si è fatto cenno nella precedente seduta. Il Presidente fatte le promesse indagini, riferisce che le informazioni sul colore politico sono realmente assunte dalla questura, ma che l'Autorità giudiziaria non ne tiene conto. Il prof. Molinari vorrebbe che la Società Chimica emettesse un voto; ma sollevano eccezioni il Presidente, il prof. Gabba, l'ing. Ceccarelli, il dott. Candia e il cav. Cederna. L'Assemblea delibera di rimandare la votazione alla prossima seduta, mettendo all'ordine del giorno la proposta Molinari.

Seduta del 19 dicembre 1908.

Ordine del giorno: 1° Comunicazioni della Presidenza sugli accordi intervenuti colla Società Chimica di Roma — 2° Su alcuni problemi chimici che riguardano la conservazione delle opere d'arte — 3° Sull'impiego del minerale di solfo nella preparazione dell'acido solforico — 4° Mozione del prof. Molinari sulle pratiche per la inscrizione nell'albo dei periti del Tribunale.

Presidenza del prof. Gianoli. Il Presidente apre la seduta col seguente cenno necrologico sul decano dei chimici industriali milanesi: dott. Antonio Biffi.

“ So che voi dividete con me, profondamente, il cordoglio per la perdita che ha colpito il nostro sodalizio colla morte del dott. Antonio Biffi, del quale or non è molto festeggiammo il cinquantesimo anno di intelligente attività industriale dedicata al progresso dell'industria chimica italiana.

“ Rammenterete il plauso caldissimo, unanime che ebbe questa nostra manifestazione, in ogni classe di cittadini, per l'impareggiabile collega, che all'alta intelligenza accoppiava tanta bontà e modestia.

A questo titolo noi lo chiamavamo Papà Biffi, perchè aveva il cuore aperto a tutti coloro che si dirigevano a lui per le opere buone e non negava il suo appoggio ad ogni iniziativa che toccasse il progresso delle scienze, lo sviluppo nelle industrie, l'istruzione popolare.

" Papà Biffi dimostrò ognora un grande affetto alla nostra Società, della quale fu uno dei fondatori e dei consiglieri più ascoltati. Egli la sorresse ognora de' suoi validi consigli e più volte anche coi mezzi, quando la necessità del bilancio lo richiedevano.

" Il Biffi ha iniziata la sua carriera con delle ricerche sui composti organici, sotto la direzione dell'illustre prof. Chiozza, in quella Scuola memorabile che il Cramer fondò verso la metà del secolo passato per integrare il deficiente insegnamento Universitario.

" Dopo di essersi procurata una soda coltura, egli si recò all'estero per rendersi conto dei progressi realizzati nei paesi più progrediti, innanzi di associarsi al suo collega dott. Malerba ed al comm. G. Candiani per l'acquisto della fabbrica di prodotti chimici del signor Fornara e più tardi per esercire quella più importante di S. Vincenzo in Prato.

" Il Biffi, che aveva di mira i fatti, non fece mai pubblica mostra delle vaste sue cognizioni ed è perciò che sfuggì agli occhi del mondo ufficiale, il quale valuta i chimici dal numero delle memorie pubblicate senza preoccuparsi se queste ebbero qualche frutto o se servirono soltanto a soddisfare l'amor proprio dei rispettivi autori.

" L'opera del nostro collega non la troviamo nelle sterili o vane discussioni delle accademie, ma nell'impulso grandissimo che diede all'industria chimica, nell'essere stato fra i primi a recare nel campo delle applicazioni i metodi rigorosi di controllo e l'indirizzo prettamente scientifico.

" Il suo arguto criterio tecnico fece della fabbrica di via Savona, che egli fondò 35 anni or sono, uno stabilimento modello per la varietà e la perfezione dei prodotti che vi si producono. Ivi non è stata soltanto la sede di una organizzazione industriale sapiente, che ha giovato e giova tuttora all'economia ed al prestigio del paese, ma è stata anche una palestra elettissima per coloro che ebbero la fortuna di soggiornarvi, poichè i giovani valorosi che oggi onorano altamente l'incomparabile maestro vi trovarono la scuola del dovere e del sapere.

" Il Biffi si occupò coll'entusiasmo che l'artista nutre per l'arte sua fino agli ultimi suoi giorni, intento come era a conservare il primato nel soddisfare ai crescenti bisogni della giovane nostra industria manifatturiera e agricola, senza che in lui venisse mai meno il culto per gli studi, che soleva incoraggiare con munificenti donazioni.

" L'elogio del compianto collega non si può compendiare meglio se non rievocando ciò che la nostra Società volle fosse impresso sulla pergamena che gli venne offerta or sono pochi mesi e che riassume tutto il nostro pensiero: *Il dott. A. Biffi fu l'esempio di quanto l'ingegno accoppiato alla operosità ed alla rettitudine di mente e di cuore*

BILANCIO D

Consu

ENTRATA.

Contributi sociali:

Quota 1907 di N. 137 soci a L. 12	L.	1644	–
„ „ „ 79 „ „ 10	„	790	–
„ 1906 „ 37 „ „ 12	„	444	–
„ „ „ 20 „ „ 10	„	200	–
Tassa d'ammissione di 19 soci a L. 5	„	95	–

Proventi diversi:

Annunci a pagamento	L.	350	-
Rimborso ricevimento congressisti	„	190	-
Abbonamenti annuario 1906-1907	„	21	-
Rimborso pergamena Perkin	„	247	-
Interessi maturati al 31 dicembre 1907	„	1	8
Rimborso estratti	„	50	-
Donazione dott. Roberto Lepetit	„	2000	-
„ dott. Antonio Biffi	„	2000	-

Fondo di cassa:

Azioni della Federazione I

I

Prev

ENTRATA.

Contributi sociali:

Quote annue di 170 soci residenti	L.	2040
„ „ 100 soci non residenti	„	1000
Tasse d'ingresso di 10 soci nuovi	„	50

Proventi diversi:

Annunci a pagamento	L.	320
Rimborso estratti e vendita Annuario	„	50
Rimborso pergamena Biffi	„	450

Fondo di cassa:

Azioni della Federazione	L.	100
Rimanenza 1907	„	3101

I

Il cassiere E. Zappa.

TÀ

USCITA.

e ordinarie:					
ti a giornali e acquisto di opere 1906	L.	809	50		
" " " 1907	"	754	50		
907 e residuo 1906	"	1102	—		
7 e residuo 1906	"	246	—		
e circolari	"	165	—		
li	"	287	15		
razione	"	600	—		
				3964	15
e straordinarie:					
hés, piccole spese, ecc.	L.	59	40		
ali	"	265	—		
prof. Perkin (quota della Società)	"	433	—		
dott. Biffi " " "	"	200	—		
onoranze prof. D. Vitali	"	10	—		
				967	40
o di cassa:					
a Federazione	L.	100	—		
attiva 1907	"	3101	28		
				3201	28
			L.	8132	83

USCITA.

e ordinarie:					
ti a giornali e acquisto di opere	L.	1000	—		
. . . .	"	1800	—		
. . . .	"	300	—		
e circolari	"	250	—		
li e di scritturazione	"	300	—		
razione	"	600	—		
bri	"	100	—		
				4350	—
e straordinarie:					
hés, piccole spese			L.	50	—
o di cassa:					
a Federazione	L.	100	—		
attiva 1908	"	2611	28		
				2711	28
			L.	7111	28

Il segretario G. APPIANI.

sono in grado di produrre. In noi rimarrà incancellabile la sua memoria e sarà imperitura la nostra riconoscenza. „

Innanzi di procedere alla trattazione dei problemi tecnici il Presidente avvertì che, in seguito alle decisioni prese nella seduta del 9 maggio p. p., col 1° gennaio prossimo il sodalizio assumerà il nome di Società Chimica Italiana, Sezione di Milano, e che i rendiconti delle sedute saranno pubblicati in un bollettino comune colla sede di Roma.

Il prof. Gianoli, prendendo a considerare alcuni problemi chimici che interessano la conservazione dei monumenti e che sono esposti partitamente nella comunicazione originale, ha formulato il voto seguente che fu approvato a unanimità:

“ La Società Chimica di Milano richiama l'attenzione delle Commissioni che presiedono alla manutenzione delle opere d'arte e dei monumenti pubblici sulla necessità che siano sottoposti ad un controllo sperimentale accurato i processi chimici che mirano a rendere più resistenti alle intemperie le opere d'arte indifese, sulla cui efficacia esistono tuttora delle notevoli incertezze. „

Riferendosi alla discussione fatta nella seduta del 21 marzo p. p. sull'impiego del minerale di solfo nella preparazione dell'acido solforico, il prof. Gianoli ha esaminato partitamente le memorie che il prof. G. Oddo ha pubblicate recentemente in risposta agli appunti che gli sono stati mossi su quanto egli ha asserito nella relazione presentata a S. E. il Ministro di A. I. e C. I soci convenuti approvarono alla unanimità le conclusioni della Presidenza, che sono pubblicate più avanti.

Da ultimo venne discussa la mozione del prof. E. Molinari circa alcune pratiche poco rispondenti alle idee che oggi prevalgono, per la la inscrizione nell'albo dei periti del Tribunale.

L'avviso dei soci intervenuti non fu concorde sulla opportunità che la Società Chimica si occupasse di siffatto problema e dopo uno scambio di idee fra il proponente ed i comm. Menozzi e Candiani, il dott. Bianchi, il dott. Morselli, il dott. Romagnoli ed altri, fu votato il seguente ordine del giorno:

“ La Società Chimica incarica la Presidenza perchè, previa indagine, faccia pratiche presso le associazioni confederate affinchè dalle informazioni assunte per la formazione del ruolo dei periti presso il Tribunale abbiano ad esulare quelle relative alle opinioni politiche. „

Comunicazioni originali

A PROPOSITO DELLA RISPOSTA DEL DOTT. BIGINELLI ALLA MIA NOTA SULLA "SOLUBILITÀ DEI VERI E FALSI TANNATI DI CHININA" [1].

Nota di **F. Muraro**

presentata nella seduta del 20 giugno 1908.

Leggo nell'ultimo fascicolo della Gazzetta Chimica [2] una nota del dott. Biginelli dal titolo: *I veri tannati di chinina*, nella quale l'A. fa della critica alla mia breve nota sulla *solubilità dei veri e falsi tannati di chinina* [3].

Rispondo, e subito, poichè la risposta mi sembra facile, anche senza il corredo di ulteriori prove sperimentali.

E qui sono costretto a ritornare un po' indietro precisamente alla mia nota incriminata e rifare un po' di storia vera della questione.

Colle mie esperienze, come risulta chiaramente fin dal principio di detta nota, mi ero proposto di provare la solubilità in determinati solventi (acqua, acido cloridrico 1 ‰ e 3 ‰) dei tannati veri di chinina, in confronto ai falsi tannati, e tanto per poter dedurre, in certo modo dalla solubilità, l'assorbimento nell'organismo, dato che i solventi stavano fino ad un certo punto ad indicare le condizioni limite dell'acidità del succo gastrico: in altre parole avrebbero potuto chiamarsi: *prove fisiologiche in vitro*.

(1) La risposta del dott. Biginelli venne presentata anche alla Società nella seduta del 6 giugno 1908. Non venne pubblicata nell' *Annuario* perchè già comparsa integralmente nella *Gazzetta Chimica*.

(2) Parte I. fascicolo V. pag. 559.

(3) *Gazz. Chim. Ital.*, Parte I. fasc. IV. pag. 427.

Niente di comune nella sua finalità il mio lavoro aveva, con quanto fino allora era stato scritto dal dott. Biginelli.

Ho dovuto pertanto prepararne le sostanze da sottoporre alle diverse esperienze, e nel corso di queste ho raccolto quanto mi sembrava degno di nota, ciò che poi ho trascritto accanto ai risultati ottenuti, non omettendo naturalmente di far cenno della pubblicazione del dott. Biginelli.

Aveva osservato per esempio, che uno dei due tannati veri da me preparati non corrispondeva ad alcuno dei tre descritti dall'A., e dicevo interessante uno studio più completo, sopra le varie combinazioni della chinina coll'acido tannico. In realtà l'A. nelle sue ultime esperienze, trova che dette combinazioni non sono più tre, ma sette, compresa quella da me descritta! E fin qui siamo d'accordo: ma fin qui soltanto.

Difatti, più avanti subito, egli mi accusa di plagio: dice cioè che ho fatte mie delle conclusioni "*stampate e dimostrate*", ed ecco come: Al capitolo VII della sua nota, egli mette a reagire, agitando in mortaio il tannato basico $C_{20} H_{24} N_2 O_2 . C_{14} H_{10} O_9$ con *acido solforico diluito* (il quale poteva avere per es. la diluizione 1:5) in *eccesso* ed a freddo. Io invece nelle mie esperienze determino la solubilità dello stesso tannato, in *soluzione cloridrica* 1 ‰ e 3 ‰, con solvente in *difetto* ed alla temperatura di 37°; dico che l'acido cloridrico sposta l'acido tannico del sale in esame, arrivo cioè alla stessa conclusione, ma impiegando acido cloridrico e non acido solforico, e poi in condizioni di esperienza (e me lo conceda l'A.) troppo diverse per poter ritenere questo fatto una conseguenza di quello osservato dal medesimo.

Questo per quanto riguarda la questione di una priorità che non esiste, ed anche per convincere l'A. che egli *non* ha nessuna ragione per credere che io abbia letto tale capitolo, mentre altrettanto non si può dire di lui riguardo alla nota P. Spica ed U. Paziente [1], dalla quale io ho preso le mosse "estendendo prove fatte sulla solubilità di uno fra i tannati di chinina ai nuovi composti" [2]; come ebbi allora a dichiarare, in cui queste conclusioni erano "*stampate e dimostrate*" otto mesi prima che egli desse alla luce il suo lavoro.

Secondo punto controverso, è l'interpretazione del fenomeno della solubilità dell'acido cloridrico, e qui l'A. osserva come io abbia fatto delle "*asserzioni non completamente conformi alla*

(1) Atti R. Istituto Veneto. 1907.
(2) Mia nota, pag. 427.

verità „ ed all'uopo stabilisce una serie di prove per determinare l'azione dell'acido cloridrico sui due tannati veri da me analizzati. Queste esperienze sono divise in due parti: nella prima tratta dell'azione dell'acido cloridrico 3 $^{0}/_{00}$ sui due tannati nelle proporzioni approssimativamente di una molecola di acido per una di chinino: ed ecco brevemente come opera, e nello stesso modo per i due tannati. In un bicchiere tratta uno dei due sali di chinina con la quantità voluta di soluzione cloridrica, agita la miscela tanto a temperatura ordinaria, che a 37°. Ottiene così una soluzione ed un residuo; evapora quella a b. m. ed ha una sostanza che sottopone all'analisi. Il residuo pure, dopo che fu compresso fra carta da filtro ed essiccato all'aria, viene analizzato.

Nella seconda parte dice dell'azione sui tannati dell'acido cloridrico 3 $^{0}/_{00}$, impiegato nelle proporzioni approssimativamente di due molecole per una di chinina. Qui riscontra che l'acido cloridrico dà in ambedue i casi una soluzione perfettamente limpida anche a freddo. I residui ottenuti per evaporazione della soluzione vengono sottoposti ad analisi.

A parte che nell'equazione segnata per indicare l'andamento delle relazioni pag. 563 e seguenti, non si sa spiegare la provenienza dell'acido cloridrico impiegato per trasformare il tannato vero in falso tannato con cloridrato e falso tannato con *biclo-ridrato*, quando l'A. mette in gioco il totale [1] dell'acido cloridrico e della chinina, e quello è calcolato per una sola molecola di chinina; ed a parte pure che per analoga ragione non si comprende dove vada a finire la molecola di bicloridrato di chinina nelle equazioni a pag. 566, non trovo che le spiegazioni sul comportamento dei due sali con l'acido cloridrico, siano applicabili al caso mio. Difatti io ho una soluzione cloridrica di acido tannico e chinina, e per quella soluzione dico: l'acido cloridrico ha spostato l'acido tannico e tiene in soluzione la chinina sotto forma di bicloridrato.

Il dott. Biginelli, in seguito all'analisi fatta sui residui, afferma che oltre a spostare l'acido tannico, l'acido cloridrico forma dei falsi tannati con cloridrato e bicloridrato di chinina.

Ammesso pure (ciò che l'A. non ha provato) si tratti di falsi tannati e non di miscugli di acido tannico e cloridrato o bicloridrato di chinina, io non posso non osservare che egli in questo modo sposta la questione prendendo in esame *residui e residui*

[1] Meno quella parte che eventualmente sarà stata assorbita dalla carta da filtro per compressione, ma che non può essere certo chinina basica.

di soluzione e *non soluzione*, ciò che davvero non fa lo stesso. Sicchè per me rimane ancora esatta l'interpretazione suesposta, e tanto fino a che il dott. Biginelli non mi avrà dimostrato che nella *soluzione* in questione e della quale esclusivamente mi sono occupato, è presente $C_{20} H_{24} N_4 O_2 . 2HCl . C_{14} H_{10} O_9$ piuttosto che $C_{20} H_{24} N_4 O_2 . 2HCl + C_{14} H_{10} O_9$.

Infine trova, inesatto quanto io ho asserto circa la solubilità dei tannati veri in acqua, e passa ad esaminare il comportamento dei medesimi, rispetto allo stesso solvente.

Dalle mie prove risultava che i due tannati veri erano insolubili in acqua, oppure la loro solubilità era trascurabile.

Credo conveniente riportare qui la tabella della solubilità in acqua:

	Chinina (in gr. 100)	Tannato di chinina
Tannato vero I	0,00	—
" " II	0,00	—
Falso tannato	0,082	0,313

Come si vede chiaramente, affermavo che la chinina contenuta in gr. 100 di soluzione acquosa non arrivava alla *seconda* cifra decimale per i due tannati veri, che una traccia per ambedue i tannati poteva trovarsi in soluzione, ma non tale da infirmare i dati suesposti.

Questo fatto, se è ammesso dall'A. per il $2C_{20} H_{24} N_4 O_2 . 3C_{14} H_{10} O_9$ non lo è altrettanto per $C_{20} H_{24} N_4 O_2 . C_{14} H_{10} O_9$: egli dice che quest'ultimo sale mette in libertà, in contatto dell'acqua, chinina, e che nel filtrato passa chinina e tannato di chinina meno ricco in alcaloide, e qui fa delle considerazioni, ma più che considerazioni, delle divagazioni per spiegare il suo asserto.

Sarebbe troppo lungo e punto dilettevole per i lettori, che io seguissi il dott. Biginelli nel suo dire. Mi limito ad osservare come egli alle prove qualitative doveva sostituire delle prove quantitative e tali inoltre che dessero più affidamento ed esattezza di quella riportata dalla sua nota, ed allora forse si sarebbe un po' ricreduto su quanto troppo teoricamente egli sostiene.

E qui prendiamo in esame la determinazione quantitativa da lui fatta, dai cui risultati dovrebbero rimanere dimostrate le sue osservazioni.

Gr. 12 del tannato basico di chinina $C_{20} H_{24} N_4 O_2 . C_{14} H_{10} O_9$ disseccati all'aria vennero trattati a freddo con acqua fino a raggiungere cc. 200 ed in seguito riscaldati a 37° per 10 minuti circa. Quindi la massa venne filtrata, lavata con acqua tiepida,

ed il residuo, dopo essiccato all'aria, lavato con etere. In questo modo l'A. arriva ad un sale contenente anidro, 47,57 $^{o}/_{o}$ di chinina, mentre quello da cui era partito ne conteneva 49,34 $^{o}/_{o}$. Dunque sono passati nel filtrato cg. 22 circa di chinina, cioè più chinina di quanto a quella temperatura possono disciogliere cc. 200 di acqua. Si comprende come l'A. non siasi posto nelle condizioni migliori di esperienze, e quindi non possa ritenere i risultati ottenuti come dipendenti esclusivamente dall'azione dell'acqua.

Può dirmi l'A. quanta chinina libera era presente in quei 12 gr. del tannato prima del trattamento con acqua, quanta se ne sia messa in libertà per l'essiccazione all'aria, quanta infine per conto suo ne abbia asportata l'etere? Rifaccia l'A. quella prova nelle condizioni in cui io ho operato, impiegando del sale soltanto in *lieve eccesso* rispetto al solvente, evitando così di sommare gli errori dovuti alle tracce di impurezze inevitabili, e poi si convincerà che la quantità di chinina che passa in soluzione non è maggiore di quella che io ho voluto indicare nella tabella.

Questo per quanto riguarda la risposta del dott. Biginelli alla mia nota.

Debbo infine accennare alla grande importanza che in queste preparazioni ha la scelta dell'acido tannico, e ciò in seguito al fatto, che, pur operando nelle stesse condizioni con acido tannico puro di tre diverse provenienze, sono arrivato sempre a tannati veri di chinina di diversa composizione.

E qui faccio punto: non senza però dichiarare che non intendo interessarmi più oltre di quanto in questo proposito potesse essere presentato sotto forma di polemica, quando questa è fatta a base di cavillose sottigliezze, ed è appoggiata su prove del genere di quelle suesposte.

Milano - Laboratorio Chimico dello Stabilimento Carlo Erba
17 giugno 1908.

L'INDUSTRIA DEI DERIVATI DEL CIANOGENO DALL'AZOTO ATMOSFERICO.

Conferenza del prof. **Camillo Manuelli**
tenuta nella seduta del 14 novembre 1908.

Le industrie dei prodotti azotati hanno nell'aria una sorgente inesauribile di materia prima. Dall'aria si fabbrica l'acido nitrico, l'azoto atmosferico è utilizzato a fabbricare derivati del cianogeno. La sintesi diretta di azoturi e di ammoniaca non ha portato ad alcun risultato pratico. L'industria dei derivati del cianogeno dall'azoto atmosferico comprende due periodi: un primo nel quale si volle utilizzare l'azoto nella fabbricazione di cianuri; un secondo che ha principio nel 1894 coi tentativi di Moissan e coi brevetti di Frank, nel quale si arrivò alla sintesi di derivati metallici della cianamide, utilizzabili in agricoltura, e che si possono impiegare economicamente per la fabbricazione di cianuri e di ammoniaca.

I primi tentativi di fabbricazione di cianuri dall'azoto atmosferico rimontano alla prima metà del secolo passato. Scheele per primo ha osservato la combinazione del carbonio con l'azoto in presenza di potassa al rosso scuro. Dawes nel 1835, Clark e Neilson nel 1837 hanno osservato l'esistenza di cianuro di potassio in alti forni. La Society of Arts ha assegnato una medaglia d'oro a Lewis Thompson, che nel 1839 dimostrò la formazione di cianuro di potassio facendo passare aria sopra un miscuglio di carbone, carbonato di potassio e limatura di ferro. Erdmann, Marchand e Wöhler sostengono che il cianuro formato proviene dall'azoto del carbone adoperato e non, con un processo di sintesi, dall'azoto atmosferico, come invece sostennero e dimostrarono Bunsen e Playfair nel 1845. Gli Autori riscaldando 1 p. di carbone dallo zucchero, 2 p. di carbonato potassico puro in corrente di azoto alla temperatura alla quale il carbonato si riduce, ottennero abbondante formazione di cianuro. Riechen prima, Delbruk poi confermarono le esperienze di Bunsen.

Bunsen e Playfair studiarono pure la formazione del cianuro negli alti forni ed in una apertura fatta in un alto forno ad Alfreton, in vicinanza del focolaio, constatarono la formazione di cianuro che calcolarono a 188 kg. nelle 24 ore.

A queste osservazioni seguono i primi tentativi industriali.

La sintesi dei cianuri dall'azoto in presenza di ossidi o carbonati e carbone venne spiegata in diversi modi:

a) Il carbonio e l'azoto si possono unire direttamente per formare cianogeno. Morren (Jaresb., 1859) effettua la sintesi facendo scoccare le scintille ottenute con un rocchetto *Ruhmkorff* tra due elettrodi di carbone in una atmosfera di azoto. Berthelot (*Bull. Soc. Chim.*, 32-385) osservò che la reazione avviene con sviluppo di calore. Nei forni a cianuro non si può però ammettere che si formi per unione diretta del carbonio e dell'azoto, cianogeno, che darebbe origine a cianuro combinandosi al metallo ottenuto per riduzione della base con carbone, sia perchè il cianogeno si forma in piccola quantità e si decompone per opera del calore, sia perchè l'esperienza ha dimostrato che il cianuro di bario si forma a temperatura più bassa e con miglior rendimento dei cianuri alcalini, benchè la riduzione dell'ossido di bario per mezzo del carbone avvenga a temperatura più elevata che per gli ossidi di potassio e sodio;

b) Briegleb e Geuter (*Jour. f. pr. Ch.*, 123, pag. 228) hanno dimostrato che per riscaldamento dell'azoturo di magnesio con ossido di carbonio si forma cianogeno. Questa reazione potrebbe giustificare nella sintesi dei cianuri una formazione intermedia di azoturi; a questa ipotesi si è accennato ma non si ha però alcuna prova diretta che la avvalori;

c) Berthelot nel 1869 (*C. R.*, 67-1141) sostenne l'ipotesi che come prodotti intermedi si formino carburi metallici, ipotesi alla quale fu condotto dal confronto della sintesi dei cianuri per riscaldamento delle basi alcaline, carbone ed azoto e la formazione del cianogeno dall'acetilene e l'azoto. Questa ipotesi trova una conferma nella sintesi di cianuri da carburi e da azoto, sintesi realizzata quando l'uso del forno elettrico ha reso industriale la fabbricazione dei carburi. In questa sintesi l'azotazione non si limita alla formazione del cianuro, ma si arriva pure a derivati della cianamide. Esperienze recenti del Rudolphy hanno dimostrato che si forma cianamide da calce e carbone ed azoto solo alla temperatura alla quale si forma carburo.

Numerosi metodi di fabbricazione, alcuni dei quali ebbero una sanzione pratica, vollero rendere industriale questa sintesi dei cianuri dall'azoto atmosferico, ossidi e carbonati, ma i bassi rendimenti, la elevata temperatura occorrente, il rapido deterioramento degli apparecchi, furono le cause che lasciarono una vita breve a questi processi, i quali hanno ceduto terreno ad altri che utilizzano l'ammoniaca invece dell'azoto, processi che

forniscono buona parte dell'enorme quantità di cianuri alcalini richiesti dal mercato, specialmente dopo che da Arthur e Forest vennero usati per l'estrazione dell'oro.

Sulla formazione dei cianuri hanno influenza la temperatura, la pressione alla quale si opera, la natura della base e la purezza dell'azoto.

La temperatura necessaria varia dal rosso scuro al rosso chiaro e varia colla natura della base adoperata. Un aumento di pressione venne da tutti gli autori ritenuto favorevole al processo di azotazione ed impedisce la volatizzazione dei metalli alcalini quando si opera coi loro ossidi o carbonati. La natura del metallo di cui si usano gli ossidi od il carbonato influisce sulla temperatura necessaria alla reazione e sopra i rendimenti. Margueritte e Sourdewal hanno dimostrato che i migliori rendimenti si hanno col carbonato di bario che per la sua infusibilità alle temperature alle quali si opera, si presenta suddiviso all'azione dell'azoto. Meno attiva è la sua azione sui forni, i quali sono rapidamente distrutti quando si usano ossidi o carbonati alcalini.

L'ossigeno che può essere mescolato all'azoto, come la presenza di qualsiasi ossidante, diminuisce i rendimenti per una distruzione del cianuro formato, oltre a ciò la sintesi dei cianuri si ha attraverso un processo di riduzione che viene ostacolata dagli ossidanti. L'azione del vapore d'acqua fu ritenuta favorevole al processo di azotazione, e Kuhlmann ammise si formasse ammoniaca che reagisce più facilmente dell'azoto nella sintesi del cianuro. Alla temperatura raggiunta dai forni a cianuro non si forma ammoniaca, oltre a ciò il vapore d'acqua decompone il cianuro. Kuhling (*Ber.*, XL, 310) in un suo recente lavoro sui prodotti che si formano dai carbonati od ossidi alcalino-terrosi, carbone ed azoto è arrivato alle stesse conclusioni tratte dalla letteratura dei brevetti, e da studi precedenti. Secondo l'autore, aumentando la temperatura, aumenta la fissazione di azoto; i composti di bario dànno i migliori risultati. L'umidità anzichè favorire ostacola la reazione. La presenza del cloruro di bario favorisce la reazione. A temperature più elevate si ha maggior tendenza a formare cianamide.

Dei numerosi processi brevettati passerò in rapida rassegna quelli che ebbero un'applicazione industriale più o meno lunga e che segnarono un progresso nello sviluppo teorico e pratico di questa industria:

1° Il processo Newton. — Fu brevettato in Inghilterra nel 1843. — L'autore utilizza i gas che escono dalle camere di

piombo contenenti circa il 95 % di azoto, privati dei composti acidi con latte di calce e dell'ossigeno col solfato ferroso; a temperatura elevata li fa passare su carbone di legno impregnato di carbonato potassico (20,30 %).

Il rendimento pare raggiungere il 50 %. Newton ha osservato che il carbone di legna dà i migliori risultati, che la potassa è da preferirsi alla soda, che il rendimento aumenta con la temperatura, che il vapore d'acqua esercita un'azione dannosa. Il processo Newton fu applicato fino al 1847, e si dovette abbandonare per le forti perdite in potassa e il rapido deterioramento degli apparecchi;

2° Il processo Bunsen. — Fu oggetto di un'applicazione industriale nel 1845. — Bunsen che aveva dimostrato possibile la sintesi dei cianuri dall'azoto e che aveva studiate le efflorescenze contenenti cianuri rinvenuti negli alti forni, costruì un piccolo alto forno nel quale erano disposti a strati alternati potassa e carbone: con una forte insufflazione di aria si abbruciava una parte del carbone per ottenere la necessaria temperatura elevata, mentre l'azoto dava origine a cianuro di potassio che si raccoglieva in basso molto impuro, misto a carbone, a potassa, alle ceneri di carbone e che veniva impiegato nella preparazione del prussiato giallo. La cattiva qualità del cianuro, il debole rendimento, difficoltà tecniche, specialmente per regolare la corrente d'aria e la temperatura, hanno fatto abbandonare questo processo;

3° Possoz e Boissière. — Come Newton operano con carbone impregnato del 20-30 % di potassa che bene essiccato introducono in storte verticali del diametro di 60 cent., alte metri 3,50. — La parte superiore in terra refrattaria è riscaldata al bianco, la parte inferiore funziona da camera di raffreddamento. I gas della combustione contenenti l'azoto sono riscaldati al calor bianco in apposito apparecchio e per mezzo di fessure laterali arrivano sul carbone riscaldato pure al bianco. L'operazione è resa continua caricando ogni mezz'ora 15 kg. di carbone ed estraendo una corrispondente quantità di cianuro che dalla camera di raffreddamento si raccoglieva in una soluzione di solfato ferroso. Il prezzo del prussiato era valutato a circa L. 2 il kg. Il metodo Possoz e Boissière applicato dal 1844 al 1847 a Newcastle dovette cedere alla concorrenza dei metodi che utilizzavano le sostanze organiche ed anche qui per le forti perdite in potassa, per il rapido deterioramento degli apparecchi e per la cattiva qualità del cianuro ottenuto;

4° Margueritte e Sourdewal nel 1862 sostituirono alla

potassa la barite ed il carbonato di bario per il minor prezzo di costo, perchè infusibili, perchè non attaccano le pareti delle storte e perchè constatarono che la formazione del cianuro di bario avviene a temperatura meno elevata di quella del cianuro di potassio. Il carbonato di bario mescolato con carbone, catrame e resine veniva riscaldato al rosso in corrente d'aria. La formazione di cianuro era abbondante. Il cianuro di bario veniva trasformato in cianuro alcalino per doppio scambio con carbonati alcalini, riottenendosi carbonato di bario, utilizzato in operazioni successive. Anzichè estrarre il cianuro proposero pure di trasformarlo con vapor d'acqua a 300° in ammoniaca;

5° Pure il Mond (brevetti del 1882-1884 brevetto tedesco 21175, 1884) opera con carbonato di bario che occorrendo mescola con magnesia o carbonato di stronzio ancora meno fusibili. Egli prepara delle mattonelle contenti 32 p. di Witherite (carbonato di bario naturale), 8 p. di carbone di legno ed 11 p. di catrame. Le mattonelle riscaldate prima ad una fiamma riduttrice per decomporre il carbonato e carbonizzare la pece, vengono in seguito riscaldate in un forno anulare. Egli utilizza i gas che sfuggono dagli apparecchi di assorbimento dell'acido carbonico nella fabbricazione della soda all'ammoniaca; gas molto ricchi in azoto, che vengono riscaldati a 1400° facendoli passare prima sopra mattonelle ancora calde, nelle quali la cianurazione è terminata, e poi facendoli pasare in rigeneratori Siemens. Il cianuro è estratto come nel processo Margueritte e Sourdewal, e come in questo è utilizzato per la trasformazione in ammoniaca per mezzo del vapore a 400°-500°. Le liscivie ottenute sono utilizzate a fabbricare ferrocianuro.

Evidentemente nei due processi Margueritte e Mond l'azotazione non era limitata alla formazione di cianuro, ma pure si doveva ottenere bario-cianamide e quindi nel trattamento con vapore a temperatura elevata non solo si utilizza l'azoto del cianuro, ma pure l'azoto ammidico.

Numerose modificazioni vennero proposte a questi modi di lavorare; ricorderò solamente che Adler (brevetto tedesco 12-351) aggiunge alla miscela di carbone, ossidi e carbonati di sodio, potassio e bario, dei sali di ferro che con idrogeno riduce a ferro finemente diviso. Gilmour nel 1893 opera alla temperatura di 1000° con potassa e carbone, la massa lisciviata per estrarne i cianuri viene trattata con acido carbonico che sposta l'acido cianidrico, col quale si satura nuova soluzione di potassa. L'acido carbonico è preparato abbruciando carbone in corrente d'aria, l'azoto atmosferico misto all'acido carbonico non è trattenuto

dalla soluzione di cianuro e si ottiene pressochè puro utilizzandolo per la cianurazione. Il carbonato potassico rigenerato si riutilizza per operazioni successive.

Readmann (1894) opera con carbonato di bario perfettamente secco e carbone che riscalda mediante un arco elettrico prodotto nell'interno della massa. Uno strato di miscela inalterata protegge gli apparecchi dal rapido deterioramento.

Pfleger (brevetto tedesco 88115) opera in presenza di ossigeno che di tanto in tanto determina la combustione di parte del carbone. Questo modo di operare dà, secondo l'autore, migliori rendimenti. Egli si serve di una specie di padelle rivestite di magnesia nelle quali si mette un sottile strato di miscela di carbone e di alcali, si fa in modo che fra la miscela ed il coperchio possa arrivare la quantità di aria necessaria alle combustioni che avvengono nell'interno. La padella si riscalda dal disotto. La cianurazione è completa (95-98 %) in 3 ore. Se si impiega azoto puro occorrono 10 ore.

In numerosi altri brevetti si opera con idrocarburi, che per la elevata temperatura vengono decomposti, dimodochè il loro carbonio allo stato nascente si trova in presenza di azoto e di alcali e reagisce più attivamente per la trasformazione in cianuro. In quest'ordine di idee:

I processi De Lambilly sono quelli che hanno portato il maggior contributo allo studio del problema. Nei primi brevetti del 1889 si riscalda la miscela di carbone e di alcali con idrocarburi ottenuti nella distillazione di carbon fossile, di legno, di torba, o di petrolio, misti all'azoto estratto dall'aria. L'autore ammette che operando a temperature alle quali l'ammoniaca non si decompone, si formi ammoniaca dall'idrogeno formato nella decomposizione dell'idrocarburo. Il carbonio separato dall'idrocarburo stesso in presenza dell'alcali dà origine al cianuro e si arriverebbe a questo modo a fissare rapidamente l'azoto corrispondente all'idrogeno ed al carbonio del carburo impiegato.

In brevetti successivi nella decomposizione degli idrocarburi l'Autore ha di mira la formazione di idrogeno e di acetilene, il quale a temperature più elevate è decomposto fornendo il carbonio necessario alla cianurazione; un ultimo perfezionamento è stato quello di separare l'ossido di carbonio che si forma nella riduzione dell'ossido metallico col carbone, prima di far venire sulla massa da cianurare l'azoto ed il gas ricco di acetilene.

Nei processi De Lambilly non si può invocare la formazione di ammoniaca dall'azoto ed idrogeno, ed i buoni risultati otte-

nuti con l'acetilene possono forse essere diversamente interpretati.

Per la sintesi dei cianuri, oltre i metodi nei quali si fa uso di ossidi o carbonati alcalini od alcalino-terrosi e carbone, ne vennero proposti altri nei quali si fa uso di metalli alcalini e carbone. Con questo modo di lavorare si evita nel forno a cianuro la riduzione dell'ossido metallico e per la fissazione dell'azoto si richiede una temperatura meno elevata.

Il Castner, col metodo da lui brevettato nel 1894 (28 giugno — brevetto 239643), cercò nella fabbricazione del cianuro una nuova via al consumo del sodio metallico.

Il Castner in una storta di ferro riscaldata al rosso e ripiena di pezzi di carbone di legno, fa cadere dall'alto del sodio metallico, mentre dal basso arriva una corrente di azoto puro; sul fondo cola il cianuro formato che viene estratto mediante un sifone. In brevetti successivi opera con una storta ripiena di pezzi di porcellana o di ritagli di ferro, dall'alto cade il sodio e dal basso si fa arrivare azoto misto ad idrocarburi, i quali portano il carbonio necessario alla reazione. Questo metodo, che non ha portato ad alcuna pratica applicazione, venne dallo stesso autore modificato, facendo uso di ammoniaca anzichè di azoto.

La fabbricazione del cianuro con questo secondo processo avviene in due tempi, a 390°-400° dal sodio e l'ammoniaca secca si ottiene sodio-amide, che al rosso, per mezzo del carbone, viene trasformata in cianuro. Il processo così modificato è tuttora oggetto di applicazione industriale.

Ai processi che fanno uso di metalli si può collegare il processo Mehner (1895). Il Mehner fa l'elettrolisi di cianuro di bario fuso servendosi di un catodo di carbone. Il bario, che si mette in libertà a temperatura elevata in presenza dell'azoto e del carbone di cui è costituito l'elettrodo, riforma cianuro di bario che nuovamente è decomposto, onde all'anodo si ha una corrente di cianogeno, il quale viene a parte combinato con sodio metallico prodotto contemporaneamente per elettrolisi di cloruro di sodio oppure con sodio preparato antecedentemente.

Prima d'intraprendere lo studio dei metodi nei quali per la fissazione dell'azoto si utilizzano carburi, ricorderò due processi che differiscono dai precedenti.

Lo Schipmann (1898) fa venire a contatto della miscela di carbone e di ossidi o carbonati alcalini od alcalino-terrosi, dell'azoto misto ad anidride solforosa; alla temperatura di 1000° circa si forma cianuro e solfocianuro. Operando con carbonato

di bario dal cianuro formato con acido carbonico precipita il carbonato di bario e l'acido cianidrico che si sviluppa è trattenuto con potassa.

Nel processo Moïse e Mehner l'azoturo di boro preparato dal cloruro di ammonio e borato di soda o col metodo brevettato dal Mehner da acido borico, carbone ed azoto al forno elettrico, viene fuso con carbonato di potassio e carbone. Si ottiene cianuro di potassio e metaborato sodico.

I processi sin qui studiati hanno solo una importanza storica e nel maggior numero dei casi rappresentano tentativi che presto dovettero essere abbandonati. I processi che realmente crearono una nuova grande industria chimica sono quelli che utilizzano, per l'azotazione, i carburi.

Un tentativo di preparazione industriale dei cianuri per questa via fu solo possibile quando, dopo i lavori di Moissan ed il brevetto Wilson, si poterono fabbricare i carburi metallici al forno elettrico.

Moissan nel 1894 (1) tentò la fissazione dell'azoto mediante il carburo di calcio puro a 1200°, ma le sue esperienze non ebbero esito positivo. Il Wilson, americano, in un suo brevetto del 1892, accenna alla fabbricazione del carburo di calcio da calce e carbone al forno elettrico.

Egli si occupò in seguito di detta industria e nel 1895 riesce a fissare l'azoto sopra il carburo di calcio riscaldato al forno elettrico (2). Egli brevettò la sua scoperta, che ha di mira la preparazione di cianuro ma che non ebbe seguito. Nello stesso anno 1895 compare il primo brevetto di Frank e Caro che riuscirono a fissare l'azoto facendolo passare sul carburo di bario riscaldato al rosso-scuro. L'azoto è preparato dall'aria, e secondo gli autori non è necessario sia assolutamente privo da ossigeno.

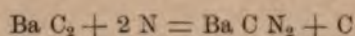
L'operazione è fatta in una storta tubulare di materiale refrattario riscaldata al rosso-scuro, quando il carburo è portato alla temperatura voluta fanno arrivare la corrente di azoto con una pressione moderata per ogni storta; 15 a 17 kg. di carburo di bario in due ore assorbono 2 a 2,5 mc. di azoto. Per l'estrazione del cianuro gli autori lisciviano con acqua, il carburo inalterato si decompone svolgendo acetilene, il cianuro passa in soluzione e con carbonati alcalini si formano per doppio scambio il cianuro alcalino e carbonato di bario che precipita. Al carburo di bario Frank e Caro non riuscirono a sostituire per l'azota-

---

(1) C. R. 118-501, 1894.

(2) Brevetto inglese 21.907, *Zeit. für. El. Chem.*, 3, 274.

zione il carburo di calcio, ma ebbero buoni risultati con le miscele di carburi di calcio e bario e di calcio e sodio, quest'ultimo ottenuto dalla calce sodata e carbone. Nel 1897-98, continuando i loro studi, osservarono che se si opera con carburo di bario in polvere fina, si arriva ad ottenere tanto cianuro di bario corrispondente solo al 30 % del carburo impiegato, mentre il 45 % viene trasformato in bariocianamide con separazione di carbonio.

$$Ba\,C_2 + 2\,N = Ba\,C\,N_2 + C$$

La cianamide venne così ritrovata la prima volta nei prodotti ottenuti dalla fissazione dell'azoto a temperature elevate. La sua scoperta fu quindi casuale, poichè si aveva di mira la fabbricazione di cianuri, nè pare se ne sia subito apprezzata la grande importanza industriale. Tra i primi che la apprezzarono va segnalato l'illustre prof. Menozzi.

Il Frank nella conferenza fatta a Roma in occasione del Congresso di chimica applicata, così ne giudica l'opera: " Fu per " il nostro oggetto una circostanza particolarmente favorevole " che il prof. Angelo Menozzi di Milano, il quale non solo è un " valente chimico agrario, ma anche un economista di larghe " vedute, riconoscesse subito l'importanza che il nuovo processo " poteva rappresentare specialmente per l'Italia e riuscisse ad " interessare coi suoi giudizi alcune notabilità dell'agraria e del" l'industria. "

Il prodotto ottenuto dal carburo di bario contiene in cifra tonda 11 % di azoto. Erlvein, che per la Società Siemens et Halske controlla i risultati del Frank, in una comunicazione al Congresso di Chimica di Berlino, ricorda che fu lo Pfleger, direttore tecnico della " Cyanid Gesellschaft " di Berlino che riuscì a sostituire al carburo di bario, quello di calcio, più economico, e che già si preparava su larga scala.

Il carburo di calcio può fissare a parità di peso una maggiore quantità di azoto per il suo peso molecolare minore. Nella azotazione si forma esclusivamente calcio-cianamide che si presenta come una massa nera essendo mescolata al carbone che contemporaneamente si separa.

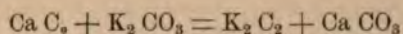
L'azoto fissato era l'85 95 % della quantità teorica, e la calciocianamide fabbricata arriva a contenere il 20-23,5 % di azoto. Adoperando per l'azotazione carburo di calcio, varia la temperatura alla quale bisogna operare e mentre per il carburo di bario si opera dai 700° agli 800°, per il carburo di calcio è necessaria una temperatura di 1000°.

Mentre nei primi brevetti il Frank usava azoto in presenza di vapor d'acqua, successivamente ottenne buoni risultati con azoto in presenza di ammoniaca e negli ultimi brevetti fa uso di azoto ben secco, ed al più contenente l'1 % di ossigeno.

La Società Siemens et Halske ha brevettato la diretta preparazione di calciocianamide partendo da calce, carbone ed azoto. Opera in un forno elettrico a doppia parete che funziona come forno a resistenza. Dal basso si fa arrivare la corrente di azoto, dall'alto esce l'ossido di carbonio. Il prodotto che così si ottiene contiene 11 % di azoto soltanto.

Le recenti esperienze del Rudolphy hanno dimostrato che l'azoto si fissa solo a 1750°, alla quale temperatura si forma pure carburo.

Degli altri brevetti ricorderò il brevetto della *Chemische Fabrik Pfersee Augsbourg* (1896), la quale fa agire l'azoto sopra una miscela di carburo di calcio o di bario e di un carbonato alcalino. Secondo il brevetto dovrebbe formarsi carburo alcalino, calce ed anidride carbonica ed è sul carburo alcalino che reagirebbe l'azoto.

$$Ca\,C_2 + K_2\,CO_3 = K_2\,C_2 + Ca\,CO_3$$

La reazione va meglio usando ammoniaca anzichè azoto. Nel brevetto si parla pure dell'impiego del carburo nel vecchio processo di preparazione dei cianuri dalle sostanze azotate per abbassare la temperatura alla quale la reazione avviene. Il processo non ebbe seguito, le reazioni sulle quali si basa, come pure i rendimenti in composti azotati, meritano conferma.

L'influenza di piccole quantità di carbonato sodico aggiunte al carburo da azotare venne studiata da Gino Pollacci (*Zeit. für Elek. Chem.*, 1908, p. 565); come l'aggiunta di altri sali facilita l'azotazione.

Lo Dziuk nel suo brevetto del 1899 crede fissare l'azoto sopra il metallo del carburo e dall'azoturo formato per azione del carbonio ottenere il cianuro. Egli opera alla temperatura di fusione del carburo che si usa (1300–3000) e con azoto pure riscaldato. Egli fa uso di un qualunque forno elettrico nel quale è introdotto carburo preformato, o nel quale il carburo viene azotato mentre si fabbrica. Il dover operare a temperature più elevate è uno svantaggio riguardo ai processi Frank.

Importante è il processo Polzenius (Brevetto tedesco 163.320) Questo brevetto del 1901 è basato sull'osservazione che l'aggiunta di cloruro di calcio favorisce l'azotazione in quanto la reazione si inizia a temperatura meno elevata (700–800 an-

zichè 1000°). Il cloruro di calcio è aggiunto nel rapporto del 10 % del peso del carburo. Una società si è formata per l'applicazione dei brevetti Polzenius. Il prodotto era messo in commercio col nome di Stickstoffkalk per distinguerlo dalla Kalkstickstoff di Frank.

Secondo l'analisi dei produttori la composizione sarebbe:

N 22,0 % C 19,50 % Cl 6,50 % Ca 45 %.

La minore spesa occorrente per avere la più bassa temperatura di reazione richiesta dal processo Polzenius in confronto coi processi Frank è certamente compensata dal costo del cloruro di calcio, la cui presenza può rendere igroscopico il prodotto. Modificazione del processo Polzenius può ritenersi quella del Carlson (1906) che al carburo di calcio aggiunge del fluoruro che, come il cloruro di calcio ed altri cloruri, favorisce l'azotazione. Questi sono i principali brevetti dei quali solo quelli Frank e Polzenius hanno portato a risultati pratici.

Per l'applicazione dei brevetti del Frank è sorta a Berlino la Cyanyd Gesellschaft, alla quale è subentrata la Società Generale per la Cianamide con sede in Roma e a questa si deve l'enorme sviluppo che ha preso e va prendendo l'industria della cianamide. I brevetti Polzenius sono della Gesellschafft für Stickstoffdünger di Westeregeln; dopo alcuni anni di competizioni giudiziarie le due Società, potenti di mezzi, vennero ad un'accordo, che assicura ad entrambe una sfera d'azione per lo sviluppo dell'industria.

Il primo impianto per la fabbricazione della calciocianamide, sorta per opera della Società Italiana dei prodotti azotati nelle sue officine di Piano d'Orte, è descritto da Erlevein (*Zeit. für Elek. Chemie*, 1906, p. 551); per l'azotazione si faceva uso di storte, chiuse disposte orizzontalmente e contenenti uno strato di polvere di carburo; la disposizione delle storte ricorda quella di una officina a gas. Il riscaldamento era fatto direttamente con carbone o con combustibili gasosi. Durante l'azotazione il carburo veniva periodicamente rimescolato. Ogni storta conteneva in media 100 kg. di carburo. La temperatura iniziale era mantenuta attorno a 1000°. L'azoto era portato da una speciale conduttura. Questo modo di lavorare è oggigiorno abbandonato e dalla primavera del corrente anno alle storte orizzontali a riscaldamento esterno vennero sostituite storte verticali nelle quali il riscaldamento del carburo è fatto elettricamente. Le storte funzionano come forni a resistenza a bacchetta di carbone.

Ogni storta è capace di 400 kg. di carburo in polvere, che non è necessario rimescolare durante l'azotazione. L'azoto è assorbito con grande energia, ed ogni operazione dura in media 24 ore e potrà forse essere abbreviata in seguito. La calciocianamide nell'interno della storta forma come un unico blocco di una massa nera porosa che viene rotta alla mazza. Nella massa nera sono dei piccoli cristalli brillanti aghiformi. I pezzi ottenuti colla mazza sono polverizzati in mulini a palle, e la polvere ottenuta è messa in commercio direttamente o dopo averla granulata.

Il nuovo sistema di lavorazione dà un prodotto più omogeneo, sensibilmente più ricco in azoto e diminuisce grandemente il costo di produzione. L'uso di forni a gas od a carbone richiedeva un continuo lavoro manuale risparmiato nei nuovi impianti. Il funzionamento delle storte è ridotto quasi esclusivamente alle sole operazioni di carico e scarico, facilitate con disposizioni meccaniche, onde grandemente è diminuito il costo di mano d'opera.

La reazione tra carburo di calcio ed azoto è esoterma, il riscaldamento elettrico permette di ridurre il consumo di energia al solo necessario, utilizzando il calore che si svolge durante l'azotazione, il che non era facile raggiungere col vecchio sistema di riscaldamento. L'essere le storte attualmente in uso quasi completamente ripiene e la maggiore rapidità della azotazione contribuiscono a ridurre la spesa per il riscaldamento.

L'azoto viene separato dall'aria per mezzo del rame o col processo Linde, dall'aria liquida, col quale si arriva pure ad un gas contenente al massimo il 0,4 % di ossigeno. Nei paesi nei quali si ha il combustibile a buon mercato è più economico il processo al rame. Nei paesi nei quali si ha la forza motrice a buon mercato è più conveniente il processo Linde.

L'impianto di Piano d'Orte a rame può produrre 50 mc. di azoto all'ora e quello Linde 125 mc. l'ora. L'impianto Linde di Odda può dare 400 mc. di azoto all'ora.

La quantità di azoto che viene fissata per ogni HP elettrico annua è, secondo quanto riferì il Frank nella conferenza fatta a Roma in occasione del VI Congresso internazionale di Chimica applicata, di 300-330 kg.

In una conferenza fatta a Vienna nel 1907 al Congresso in ternazionale di Agricoltura, lo stesso Frank riporta che con 1 HP anno di energia si possono avere 1875 kg. di calce azotata al 20 % di azoto, ossia si possono fissare 375 kg. di azoto.

Il dottor Alberto Frank, figlio, nella lettura fatta alla So-

cietà Faraday a Londra il 9 giugno 1908, riporta lo stesso valore 500 kg. di azoto per KW. anno, e questi sono i valori che realmente si hanno nella pratica, poichè la spesa di energia si riduce pressochè alla sola energia occorrente alla preparazione del carburo. Si fissa cioè, a parità di consumo di energia, 3,5 volte tanto azoto di quello fissato nella sintesi dell'acido nitrico (1).

Quanto sono venuto esponendo spiega il basso prezzo di costo della calciocianamide. Quando si faceva uso delle vecchie storte orizzontali a riscaldamento esterno, pur tenendo conto di una spesa di L. 15 al quintale per il carburo e di un costo dell'energia di 40–50 lire il cavallo anno, il prezzo di costo della calciocianamide ammontava a meno di lire una per kg. di azoto fissato. Con la nuova lavorazione questo costo scende al disotto di 70 centesimi, pur tenendo conto delle quote di ammortamento e dei diritti di licenza, oltre il costo dell'azoto, del carburo e della mano d'opera.

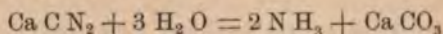
La calciocianamide è messa in commercio come una polvere a granuli neri per il carbone che si è separato durante l'azotazione. La sua composizione media è

Calciocianamide	60 %
Carbone	10 %
Calce	20 %
Sostanze estranee (tra cui carburo, silice, ecc.)	10 %

contiene, cioè, in media il 21 % di azoto. La calciocianamide pura ($Ca\,C\,N_2$) contiene il 35 % di azoto. La miscela di una molecola di calciocianamide ed un atomo di carbone conterrebbe il 30,4 % di azoto. Il carburo di calcio come si ottiene dai forni elettrici contiene in media l'80-82 % di vero carburo. Partendo da un tale prodotto si può arrivare ad una cianamide contenente al massimo il 26 % di azoto.

La calciocianamide, oltre nella diretta applicazione in agricoltura, viene usata per la fabbricazione di altri prodotti.

Per azione del vapor d'acqua sotto pressione si ottiene ammoniaca con rendimento del 97-98 %.

$$Ca\,C\,N_2 + 3\,H_2\,O = 2\,N\,H_3 + Ca\,CO_3$$

Dato il basso costo della cianamide e la facilità della trasformazione, il costo dell'ammoniaca così ottenuta è molto basso, onde si può dire che per questa via il problema della fabbrica-

(1) Donath e Fenzel, *Technische Ausnutzung des atm. Stich*, pag. 250. Col processo Birkeland ed Eyde si fissano 145 kg. di azoto per KW. anno.

zione dell'ammoniaca dall'azoto è risolto ed in modo conveniente.

Dalla calciocianamide per lisciviazione si prepara la dicianodiamide che trova impiego nella industria degli esplosivi, ed è richiesta dalle fabbriche di materie coloranti.

Dalla dicianodiamide per riscaldamento con carbonato o cloruro di sodio e carbone si ottiene cianuro a condizioni favorevoli (L. 1,50-1,60 il kg.).

La dicianodiamide è pure usata per la preparazione del solfato di cianodiamidina (reattivo del nichel), della urea, tiourea, guanidina e pure per i sali d'idrazina.

La calciocianamide entra nella composizione del " *ferrodur* " e della " *intensit* " usate per la tempra dei metalli.

La calciocianamide è fabbricata dalla Società dei prodotti azotati a Piano d'Orte, gli impianti hanno una potenzialità di 4000 tonnellate di calciocianamide all'anno, e sono in via di trasformazione per portarli ad una produzione di 6000 tonn.

Inoltre la calciocianamide è preparata:

Dalla North Western Cianamyd Co, Ltd. nella fabbrica di Odda in Norvegia, la cui potenzialità attuale è di 12.000 tonnellate annue, sarà quanto prima portata a 20.000 tonnellate.

Dalla Société Suisse des Produits Azotés nella fabbrica di Martigny che ha una produzione di 3600 tonnellate annue.

Dalla Société Française des Produits Azotés nelle Officine di Nôtre Dame de Briançon (Alta Savoia), con una produzione di 3600-4000 tonnellate annue.

Dalla Brandenburgische Carbidwerk nelle officine di Mhultal presso Bronberg con una produzione di 3600–4000 tonn. annue.

Sono prossimi ad iniziare la lavorazione gli impianti di Colstatte presso Terni, della Società italiana del Carburo di Calcio (4000 tonn. annue), e di

Alz presso Trotsberg, nell'Alta Baviera (della Alzgesellschaft) (12.500 tonn.) sorta per iniziativa della Cyanyd Gesellschaft di Berlino, e

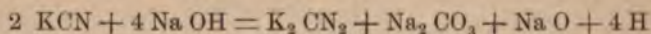
delle officine di Spandau (delle Stickstoff Verke di Berlino). Bene avviati sono i lavori per gli impianti di Niagara Falls Ontario (Stati Uniti), ed in Dalmazia, utilizzando l'energia del fiume Cetina. Nel venturo anno si inizieranno i lavori per la costruzione di fabbriche nelle Indie inglesi e nel Giappone.

Questo grande sviluppo raggiunto dall'industria della calciocianamide in pochi anni, è dovuto alla serietà dell'industria e ne è garanzia dell'avvenire.

Pari allo sviluppo industriale non è lo studio chimico e fisico-chimico delle reazioni sulle quali l'industria si basa.

La formazione della cianamide dal carburo è reazione esoterma, ma non abbiamo dati esatti sopra la tonalità termica della reazione. Il passaggio dal carburo alla cianamide avviene direttamente od attraverso a prodotti intermedi?

La tendenza segnalata dal Kuhling a formarsi a temperature più elevate, cianamide, ed a temperature meno elevate, cianuro, partendo da calce, carbone ed azoto, potrebbe fare ammettere che in un primo tempo si formi cianuro che cedendo carbone si trasformerebbe in cianamide. Potrebbe avvalorare questa ipotesi pure il fatto: che, operando con carburo di bario, che reagisce a temperature meno elevate, si ottiene cianuro e cianamide; l'avere il Bredig riscontrato, però non sempre, la presenza di piccole quantità di cianuro in prodotti ottenuti in esperienze nelle quali, con opportune aggiunte, l'azotazione del carburo di calcio si ebbe a temperature meno elevate; e l'ottenersi piccole quantità di potassiocianamide per arroventamento di cianuro di potassio con soda,

$$2\ KCN + 4\ Na\,OH = K_2\,CN_2 + Na_2\,CO_3 + Na\,O + 4\ H$$

e di bariocianamide riscaldando il cianuro in corrente di azoto.

Il Bredig in un suo lavoro (*Zeit. f. Elekt. Chem.*, 1907, pag. 69) osserva che non si hanno dati sicuri sopra la velocità di formazione di calciocianamide, nè sopra un eventuale equilibrio della reazione, che non si hanno misure fisico-chimiche esatte per lo studio della trasformazione in cianuri, della scissione dei sali di cianamide con l'acqua, gli acidi e gli alcali.

L'influenza della pressione dell'azoto, segnalata da Förster e Jacoby (*Zeit. f. Elekt. Chem.*, 1907, p. 101), e messa nuovamente in evidenza dal dott. Gino Pollacci (*Zeit. f. Elekt. Chem.*, IX, 08), fu studiata dal Bredig, il quale trovò che, ad altre condizioni eguali, la velocità della reazione è in ogni momento proporzionale alla pressione. (La costante $K = \frac{1}{0{,}4343} \log \frac{10R^1}{R}$ per pressioni molto piccole è generalmente più elevata).

La presenza dell'umidità e dell'ossigeno è dannosa, come nella sintesi dei cianuri. Sulla azotazione del carburo hanno grande influenza sostanze diverse, e per lo studio di questo fenomeno, interessante teoricamente e tecnicamente, si ha un abbondante contributo di esperienze.

Moissan operando a 1200° con carburo di calcio puro non fissò l'azoto. Pfleger con carburo commerciale, contenente calce, ottenne la calciocianamide attorno a 1000°. Polzenius con l'aggiunta di cloruro di calcio, e Carlson con quella di fluoruro

ottennero azotazione al disotto di 800°. Ricerche di Förster e Jacoby, del Bredig, Fraenkel e Wilke, di Rudolphy e di Pollacci ci hanno mostrato che molti cloruri, il solfato di calcio, il carbonato sodico favoriscono l'azotazione. L'azione catalitica acceleratrice della reazione per opera di queste sostanze aggiunte e la loro influenza sulla temperatura alla quale la reazione può iniziarsi, vennero diversamente interpretate. Erlvein ammette che le sostanze aggiunte contribuiscono come il carbone e la calciocianamide preformata, a rendere la massa porosa. Secondo Arndt i prodotti di dissociazione delle sostanze aggiunte possono colla formazione di prodotti intermedi facilitare la fissazione dell'azoto. L'ipotesi di Erlvein non spiega l'azione di sali, come il cloruro di calcio, e Bredig trovò senza azione i prodotti della dissociazione di sali diversi molto attivi. Maggiore attendibilità non ha l'ipotesi che le sostanze aggiunte agiscono in quanto possono dar origine ad ossidi, poichè questi dovrebbero essere più attivi.

Combattuta da Bredig è l'ipotesi che le sostanze aggiunte facilitino l'iniziarsi della reazione, la cui velocità si aumenterebbe per l'innalzamento di temperatura della massa dovuto alla reazione energica. Rimane ancora l'ipotesi che le sostanze aggiunte funzionino da fondente, ed abbassino la temperatura di fusione del carburo. Possono funzionare da fondente ed asportare la calce e la calciocianamide formata, che come un velo proteggono il carburo di calcio dall'azione dell'azoto, o possono facilitare la reazione, in quanto l'azoto reagirebbe sul carburo fuso anche solo superficialmente, anzichè sulla massa solida.

Tecnicamente l'azione delle sostanze aggiunte ha importanza minore perchè, per essere la reazione esoterma, minimo è il consumo di energia per mantenere la temperatura di reazione, e nei forni attuali non è sensibile la differenza di consumo di energia per riscaldare ad 800° od a 1000-1200° la massa che dovrà reagire.

I numerosi problemi relativi all'industria della cianamide, dei quali ho fatto cenno, attendono la soluzione: diligenti ricerche di Laboratorio, guidate da rigorosi criteri scientifici, preparano nuovi progressi all'industria stessa.

ANALISI DELL'ARGENTANA PER VIA ELETTROLITICA.

Nota del dott. **R. Belasio**

presentata nella seduta del 21 novembre 1908.

La determinazione quantitativa dei metalli componenti l'argentana (rame, nichelio, zinco, tracce di ferro e di piombo) eseguita con i comuni metodi analitici, oltre a presentarsi notevolmente lunga e complicata, se non si opera colle dovute cautele, offre dei risultati poco soddisfacenti.

Ci è quindi sembrato interessante ed utile lo studio della applicazione del processo elettrolitico, allo scopo di rendere questa determinazione più rapida e semplice e sopratutto di una rigorosa esattezza.

La separazione del rame in presenza di nichelio e di zinco riesce molto facile operando in soluzione acida.

La separazione di nichelio dallo zinco ha sempre presentato invece delle difficoltà a causa dei valori troppo vicini della loro tensione di polarizzazione.

Hollard et Bertieux (1) sono riusciti a dosare elettroliticamente il nichelio in presenza di zinco, in soluzione ammoniacale, diminuendo la tensione di polarizzazione dovuta all'ossigeno dell'anodo, coll'aggiunta di un riducente al bagno elettrolitico, ed aumentando la differenza di velocità di reazione nella separazione dei due metalli, coll'elevare a 90° la temperatura cui si effettua l'elettrolisi.

Come riducente Hollard et Bertieux fanno uso di 1-2 gr. di solfito sodico: ma come osservano giustamente Foerster e Treadwell jun. (2) in presenza di tale quantità di solfito si ha al catodo un piccolo deposito di zolfo che causa un errore del 1,6-2,6 in più.

Noi siamo riusciti a diminuire questa causa d'errore riducendo la quantità di solfito a gr. 0,1 ed aggiungendo piccole quantità di solfato di idrossilammina.

Foerster (3) consiglia poi di dosare lo zinco nella soluzione da cui venne separato il nichelio sottoponendo ad elettrolisi il

---

(1) *Bul. Soc. Chim.*, 31.102.
(2) *Zeit für Elek.*, 1908, 89.
(3) *Zeit für Elek.*, 13, 566, 1907.

liquido ammoniacale stesso, operando a freddo e con una densità di corrente di 0,3-0,5 Amp.

Ma come è noto in tali condizioni lo zinco ha la tendenza a deporsi allo stato spugnoso, per cui noi preferiamo opèrare in soluzione alcalina per idrato sodico in presenza di tartrato di sodio.

Ecco la pratica del procedimento:

Gr. 0,5 circa di argentana si sciolgono in 5 cc. di acido nitrico diluito, in una capsula di porcellana coperta da vetro da orologio, scaldando leggermente a bm. Si aggiunge in seguito acido solforico diluito in leggero eccesso (5 gr. d. H_2SO_2 1 : 10) e si evapora a bm. fino quasi a secco. Si elimina l'eccesso di acido solforico scaldando con precauzione a bagno di sabbia o di amianto finchè non si sviluppano più vapori acidi.

Si tratta il residuo, dopo raffreddamento, con acqua, si aggiungono 0,5 cc. di acido solforico d. 1,84 e si riscalda a bm. fino a completa dissoluzione.

Se come impurezza dello zinco si trovasse presente del piombo si ha un piccolo precipitato di solfato di piombo che si raccoglie su filtro e si pesa.

La soluzione contenente solfato di rame di nichelio e di zinco con tracce di solfato di ferro viene introdotta in un bicchiere della capacità di 250 cc., lavando accuratamente la capsula ed eventualmente il filtro in modo da portare il volume del liquido a circa 150 cc.

Si dispongono quindi entro il bicchiere gli elettrodi di Winkler [1] ed un termometro, si ricopre il bicchiere con un vetro da orologio tagliato per metà ed in cui sono praticati tre fori per il passaggio del termometro e degli elettrodi, si riscalda fino alla temperatura di 75-80° e si elettrolizza con una densità di corrente di 0,2 Amp. per decimetro quadrato e con una potenziale di 1,8-2,0 Volts, curando di mantenere sempre la temperatura fra 75-80°.

Se erano presenti come impurità dell'argentana ancora tracce di piombo non completamente eliminato allo stato di solfato, tracce di bismuto o di manganese, questi metalli si depositano nella spirale di platino costituente l'anodo allo stato di perossido.

Dopo circa tre ore la soluzione è diventata quasi incolora, ed al catodo incomincia un notevole sviluppo di idrogeno.

A questo punto il deposito di rame è finito.

---

(1) *Ber.*, 1899, pag. 2192.

L'operatore che abbia una certa pratica avverte senz'altro il momento in cui tutto il rame si è depositato. Volendo accertarsene noi consigliamo di ricorrere all'immersione di una nuova parte di elettrodo per verificare se esso si ricopre ancora di uno strato di rame, o di saggiare una goccia del liquido con ferrocianuro potassico sopra una lastra di porcellana: se non appare la colorazione rosea caratteristica del ferrocianuro di rame evidentemente il rame è completamente depositato.

Si levano allora i vetri da orologio ed il termometro, lavando con poca acqua, si leva la lampada e tenendo il bicchiere colle mani si leva pure il sopporto. Si abbassa lentamente il bicchiere, lavando colla bottiglia spruzzante la parte di elettrodo che mano mano emerge, senza interrompere la corrente. Si stacca il catodo, lo si lava di nuovo con acqua distillata alcool ed etere, lo si essicca tenendolo per qualche minuto in stufa scaldata a 60°-70°, si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa.

La soluzione contenente i solfati di nichelio e di zinco, ancora calda, viene trattata con qualche goccia di perossido di idrogeno per ossidare il ferro che potrebbe essersi ridotto durante l'elettrolisi indi con ammoniaca diluita fino a ridisciogliere il precipitato di idrato di nichelio e di zinco che dapprima si formano. Se era presente ferro si ha precipitato di idrato ferrico che viene raccolto su filtro e dosato coi metodi comuni.

Nel liquido eventualmente filtrato e raccolto in un bicchiere della capacità di circa 400 cc., si procede alla separazione del nichelio.

Si aggiunge una soluzione di 5 gr. di solfato ammonico e di gr. 0,1 di solfato di idrossilammina, e 25 cc. di ammoniaca d. 0,890, portando il volume del liquido a circa 300 cc. Si dispongono gli elettrodi di Winkler e il termometro, si ricopre coi soliti vetri da orologio e si riscalda fino a 90°, temperatura che bisogna curare di mantenere durante tutto il tempo dell'elettrolisi, operando preferibilmente sotto una cappa ben aspirante.

Quando la temperatura è salita a 90° si incomincia l'elettrolisi, impiegando una densità di corrente di 0,1 Amp. per decimetro quadrato ed una tensione di 2 Volts.

Si fa poi una soluzione di gr. 0,1 di solfito sodico cristallizzato in 5 cc. di acqua e la si aggiunge di tanto in tanto al bagno durante il corso dell'elettrolisi.

Si procurerà altresì di aggiungere di tanto in tanto una soluzione di ammoniaca diluita, per sostituire l'ammoniaca che per l'elevata temperatura si elimina durante l'operazione.

Il liquido colorato intensamente in azzurro si scolora a poco a poco: in due ore circa si depositano gr. 0,1 di nichelio, e il deposito è bianco, compatto, aderente.

Quando il liquido si è scolorato ed al catodo incomincia un forte sviluppo di bollicine si prova se una goccia del liquido si colora in bruno per aggiunta di solfidrato ammonico, ed in caso negativo si leva il termometro e i vetri da orologio, si abbassa il bicchiere lavando l'elettrodo con acqua senza interrompere la corrente.

L'elettrodo lavato di nuovo con acqua distillata, alcool ed etere si essicca e si pesa.

La soluzione rimanente serve per la determinazione dello zinco. La si evapora a bm. o cautamente a fiamma diretta fino a ridurre il volume del liquido a circa 50 cc.; si aggiunge una soluzione di gr. 5 di idrato sodico e si continua il riscaldamento finchè non si osserva più sviluppo di ammoniaca.

A questo punto si acidifica con una soluzione concentrata di acido tartarico, agitando convenientemente fino a disciogliere il precipitato fioccoso di carbonato di zinco formatosi durante l'evaporazione per l'aggiunta della soda sempre in parte carbonata, si fa bollire per qualche istante e si aggiunge una soluzione di 6 gr. di idrato sodico in aqua portando il volume del liquido a circa 200 cc. Si lascia raffreddare e si separa lo zinco usando una densità di corrente di 0,4-0,5 Amp. con una tensione di circa 3 Volts e l'elettrodo di Winkler ramato o più semplicemente in elettrodo di Winkler costruito in rame od ottone amalgamato che viene liberato dallo zinco immergendolo in una soluzione diluita di acido nitrico.

In 3-4 ore si depositano circa gr. 0,1 di zinco aderente e di color bianco-bluastro.

Verso la fine dell'operazione è consigliabile di innalzare la densità di corrente fino a 0,8 Amp.

Per constatare se la deposizione dello zinco è completa si mette in comunicazione col catodo in modo che peschi nel liquido un filo di rame ben pulito. Se il filo di rame anche dopo cinque minuti di immersione non si ricopre di un velo biancastro la deposizione dello zinco è completa. Più semplicemente si può constatare la fine dell'operazione, prelevando alcune gocce di liquido, acidificandole con acido acetico e trattandole con ferrocianuro potassico. Se sono presenti ancora tracce di zinco si osserva una opalescenza bianca dovuta al ferrocianuro di zinco.

Finita l'operazione si abbassa il bicchiere lavando l'elettrodo che emerge, senza interrompere la corrente.

Si completa il lavaggio con acqua, alcool ed etere, si essicca e si pesa. (1)

Riporteremo i risultati di alcune analisi eseguite sopra miscele di soluzioni titolate di solfato di rame, di nichelio e di zinco.

I.

Dato gr.	Trovato gr.
Cu 0,1764	Cu 0,1764
Ni 0,1008	Ni 0,1013
Zn 0,0993	Zn 0,0994

II.

Cu 0,2823	Cu 0,2827
Ni 0,0907	Ni 0,0908
Zn 0,0993	Zn 0,0998

III.

Cu 0,3000	Cu 0,3003
Ni 0,0806	Ni 0,0810
Zn 0,1093	Zn 0,1098

Aggiungiamo pure i risultati ottenuti nell'analisi di una argentana del commercio:

	I.		II,
Cu	60,95 %	Cu	61,01 %
Ni	15,55 „	Ni	15,45 „
Zn	23,33 „	Zn	23,29 „
Fe	0,30 „	Fe	0,30 „
	100,13		100,05

Roma, Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle, giugno 1908.

(1) Se nella soluzione erano presenti ancora tracce di nichelio si ha all'anodo un piccolo deposito di perossido di nichelio. I risultati relativi allo zinco non vengono quindi alterati dalla presenza di queste tracce di nichelio.

AZIONE CATALITICA DEL CARBONATO DI POTASSIO SULL'AZOTAZIONE DEL CARBURO DI CALCIO.

Nota del Dott. Gino Pollacci

letta nella seduta del 21 novembre 1908.

È noto che *Moissan*, sottoponendo dei carburi puri alla temperatura di 1200 gradi, in presenza di azoto non ebbe produzione di composti azotati, mentre *Frank* e *Caro* servendosi di carburo di calcio greggio e di azoto, alla stessa temperatura ottennero la *Kalkstickstoff*. È noto pure che *Polzenius* trovò come l'aggiunta del cloruro di calcio al carburo abbia uno speciale potere sulla velocità e sull'abbassamento di temperatura di fissazione di tale gas sopra il carburo di calcio. *Carlson* scoperse pure che proprietà molto simili ha anche il fluoruro di calcio, e tali risultati vennero confermati tanto dalla pratica industriale, quanto da ricerche scientifiche, fra le quali mi limito a citare quelle molto interessanti dei signori *Bredig*, *Fraenkel* e *Wilke* e quelle pure dei signori *Foerster* e *Hans Jacoby* pubblicate nella *Zeitschrift f. Elektrochemie*, Band 13, anno 1907.

Nello studiare il comportamento di varie altre sostanze sopra il detto fenomeno, io scoprii che il carbonato di potassio ha proprietà caratteristiche *catalitiche* speciali che, in date condizioni, si dimostrano, rispetto all'abbassamento della temperatura di fissazione dell'azoto, assai superiori come effetto e come vantaggio alle sostanze proposte da *Carlson* e da *Polzenius*. Lo scopo della presente comunicazione è principalmente quello di rendere noti alcuni dei risultati da me ottenuti intorno a tale soggetto, che erano finora sfuggiti ai precedenti sperimentatori.

L'azoto che usavo era puro e veniva da me preparato scaldando leggermente del nitrato di sodio, cloruro di ammonio e bicromato di potassio; il gas veniva poi fatto gorgogliare attraverso pirogallato alcalino ed asciugato con acido solforico. A mezzo di compressore, l'azoto era compresso entro recipiente munito di manometro comunicante con il tubo, entro il quale facevo riscaldare il carburo.

Il carburo di calcio (¹) usato per le esperienze era finemente polverizzato, e aveva questa composizione:

85 %	$Ca\,C_2$
10 %	$Ca\,(OH)_2$
2,5 %	residui solubili in acido cloridrico
2,5 %	residui insolubili.

Anzichè usare stufe *Heraeus*, mi sono servito con vantaggio di un fornello a riscaldamento elettrico, ideato appositamente dal chiar. prof. di fisica dott. R. Federico, il quale mise anche a mia disposizione il suo laboratorio e mi fu di molto aiuto in queste ricerche.

Il forno suddetto è costituito da un grosso tubo di ferro chiuso perfettamente ai lati con due coperchi a viti, aventi tappi di ferro a perfetta tenuta con raccordi, i quali permettono l'entrata nell'interno del tubo del gas azoto, che vi è fatto passare e permette pure l'introduzione di pinze termoelettriche. Le pareti interne del grosso tubo di ferro sono rivestite di terra refrattaria; sopra tale terra vi è un sottile strato di *cryptolo* di eguale spessore per tutta la lunghezza e sopra questo un tubo di porcellana entro il quale venivano poste l'estremità del pirometro e le navicelle contenenti le miscele di carburo di calcio e carbonato di potassio, che dovevano essere sottoposte al calore.

All'estremità del tubo di ferro due elettrodi erano messi in contatto col *cryptolo*. Con tale apparecchio avevo il vantaggio di potere studiare l'influenza dell'azoto sul carburo riscaldato a temperatura costante ed a varie pressioni, poichè l'azoto entro il tubo poteva essere compresso a diverse atmosfere. La temperatura mi era data da un pirometro *Chatelier* appositamente tarato e reso molto sensibile per mezzo di speciale galvanometro.

Il prodotto finale, per il quantitativo dell'azoto, era analizzato col metodo *Kjeldahl*. Parecchie analisi furono fatte anche dal dott. *E. Jona*, dell'Università di Pavia, al quale esprimo pubbliche grazie.

I principali risultati delle esperienze sono riportati nelle tabelle e nello schema grafico seguenti:

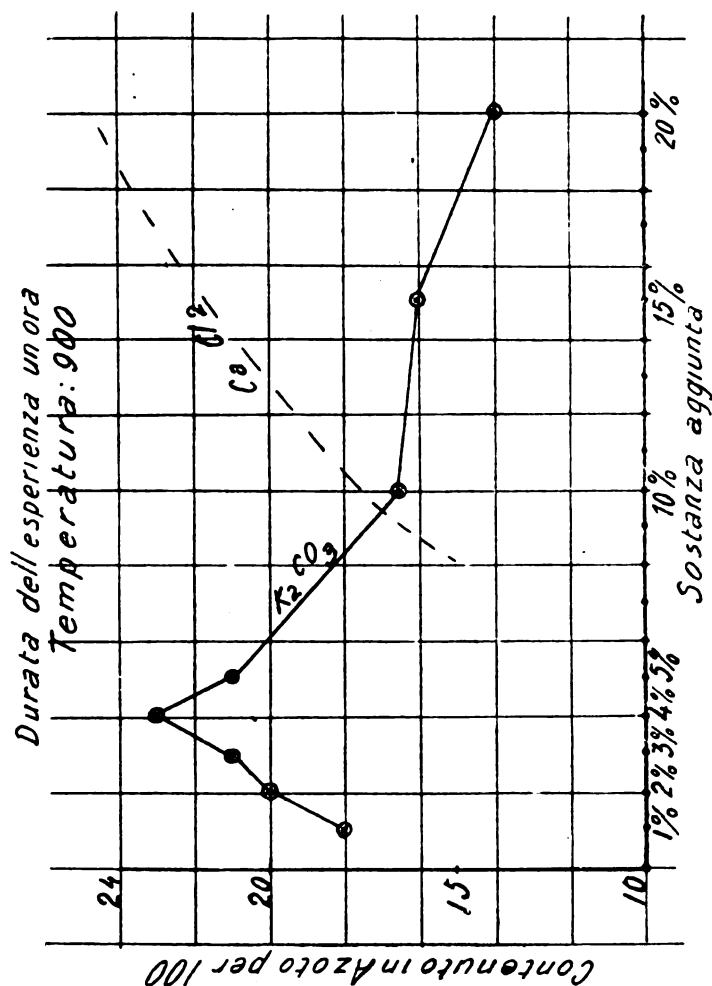
(¹) Fra i migliori carburi di calcio usati devo citare quello fornitomi dalla Casa H. König e C. di Lipsia.

TABELLA I.

Sostanza riscaldata	Temperatura durante l'esperienza	Pressione entro il tubo	Durata della esperienza	Percentuale dell'azoto fissato
CaC_2 senza aggiunta di altre sostanze	800°- 850°	normale	1 ora	1,0
	800°- 850°	"	2 ore	1,5
	800°- 850°	"	4 ore	2,0
	900°- 950°	"	1 ora	1,5
	900°- 950°	"	2 ore	3,7
	1000°-1050°	"	1 ora	7,6
	1000°-1050°	"	2 ore	10,2
	1100°-1150°	"	1 ora	21,0
	1100°-1150°	"	"	23,4
	1200°-1250°	"	"	24,0
	800°- 850°	1 atmosfera in più	"	1,9
	900°- 950°	"	"	2,4
	1000°-1050°	"	"	14,3
	1050°-1100°	"	"	23,2
	1100°-1200°	"	"	23,9
	800°- 850°	2 atmosfere in più	"	1,7
	900°- 950°	"	"	2,8
	1000°-1050°	"	"	15,9

TABELLA II.

Percentuale K_2CO_3 aggiunto	Temperatura durante l'esperienza	Pressione entro il tubo	Durata della esperienza	Percentuale dell'azoto fissato
$CaC_2 + K_2CO_3$				
20 %	800°- 850°	normale	1 ora	5,0
"	800°- 850°	1 atmosfera in più	"	7,6
"	800°- 850°	normale	4 ore	9,0
"	800°- 850°	1 atmosfera in più	"	11,5
"	900°- 950°	normale	1 ora	14,3
"	1000°-1050°	"	"	20,9
"	1100°-1200°	"	"	20,8
15 %	900°- 950°	"	"	16,4
"	900°- 950°	1 atmosfera in più	"	19,3
10 %	900°- 950°	normale	"	16,8
5 %	900°- 950°	"	"	15,2
"	900°- 950°	"	"	21,5
"	900°- 950°	1 atmosfera in più	"	22,7
4 %	900°- 950°	"	"	23,0
"	900°- 950°	"	2 ore	23,5
"	900°- 950°	2 atmosfere in più	1 ora	22,9
"	900°- 950°	"	2 ore	23,8
"	900°- 950°	3 atmosfere in più	1 ora	23,0
3 %	900°- 950°	1 atmosfera in più	"	21,0
2 %	900°- 950°	"	"	20,1
1 %	900°- 950°	"	"	18,0
1 %	900°- 950°	"	2 ore	22,1

Dalle numerose esperienze fatte, di cui ho riportato solo le principali e le più interessanti, risulta quindi evidente che il carbonato di potassio ha una funzione caratteristica nell'abbassamento della temperatura di fissazione dell'azoto sul carburo di

calcio, temperatura di fissazione che dipende essenzialmente dalla percentuale del carbonato di potassio aggiunta al carburo. Ed è forse questo fatto che ha tratto in inganno alcuni sperimentatori, fra i quali anche *Polzenius*, che nella descrizione del suo *Patentschrift* (1), afferma infatti che i *carbonati* non favoriscono

(1) D. R. P. Nr. 163.320 12 k.

la fissazione dell'azoto al contrario del cloruro di calcio; evidentemente anche il detto Autore non ha sperimentato il carbonato di potassio o lo ha fatto nelle condizioni non volute.

Come facilmente si comprende, questa proprietà in un sale di potassio è di grande importanza, poichè esso più o meno direttamente può torñare utilissimo all'agricoltura. La proporzione della sostanza ausiliare da aggiungere ha importanza anche per alcune delle sostanze già studiate da altri, quali per esempio il *cloruro di calcio*, che è il più sperimentato; ma mentre per il cloruro di calcio, perchè agisca in modo sensibile e pratico, bisogna che questo sale sia in proporzioni elevate, invece per il carbonato di potassio è tutt'altra cosa. Il migliore effetto si è ottenuto quando era alla percentuale del 4 °/₀ (vedi schema grafico): in tali proporzioni esso non può agire come fondente, come pare agisca il cloruro di calcio; nel nostro caso invece necessariamente il carbonato di potassio deve agire come *catalitico.*

Dalle sopra riportate esperienze risulta inoltre l'influenza che esercita la pressione dell'azoto sul fenomeno dell'azotazione del carburo in presenza di $K_2 CO_3$. Effetto sensibilmente vantaggioso essa compie, ma non nell'abbassare il punto di fissazione che rimane immutato, bensì nell'accelerare la combinazione e completarla entro breve tempo quando la temperatura è sufficientemente elevata. Risulta inoltre che il vantaggio è già *optimum*, quando la pressione è di un'atmosfera, ed il risultato resta lo stesso, se la pressione è portata a due o tre atmosfere.

Colgo l'occasione di esprimere pubbliche grazie, oltre ai due signori Professori sopra ricordati, pure all'ing. Monticelli, direttore delle officine elettrotecniche nazionali di Pavia, il quale per completare diverse esperienze mise a mia disposizione anche il suo stabilimento.

9 novembre 1908.

PROBLEMI CHIMICI CHE RIGUARDANO LA CONSERVAZIONE DELLE OPERE D'ARTE.

Nota del prof. **G. Gianoli**
letta nella seduta del 19 dicembre 1908.

Al nostro Paese che possiede un patrimonio tanto ricco e invidiato di monumenti e che ha il dovere di curarne la conservazione non può passare inosservato uno studio che A. H. Church [1] ha eseguito in Inghilterra sulla corrosione a cui son esposte le antiche costruzioni e le decorazioni murali sotto l'azione delle intemperie ed in specie dei vapori acidi contenuti nell'atmosfera. L'opera distruttrice di questi agenti si trova ora considerevolmente aumentata per i monumenti che si trovano vicini alle grandi città industriali, i cui fumaioli vomitano nella atmosfera i prodotti della combustione del litantrace nei quali, come è noto, si trovano quantità rilevanti di acido solforoso e solforico in relazione al contenuto di solfo del combustibile abbruciato. Il peggioramento a cui l'autore allude si riferisce alla diffusione sempre maggiore che trovano i sistemi di riscaldamento con caloriferi ad aria calda, a vapore e ad acqua ed al crescente sviluppo delle industrie metallurgiche e chimiche ed agli impianti per la produzione di energia meccanica o elettrica che obbligano a ricorrere a combustibili minerali.

Se si considera, infatti, che in Italia si importano annualmente oltre otto milioni di tonnellate di carbone fossile e se al solfo che vi è contenuto si aggiunge quello che sfugge nella atmosfera dai calcaroni e dai forni Gill (200.000 ton.) si deve ritenere che nell'aria si disperdono ogni anno circa 800.000 ton. di acido solforico. E, poichè colla rugiada e coll'acqua di pioggia una parte ricade sui fabbricati e sugli oggetti indifesi, si comprende come le pietre calcari e gli intonachi relativi debbano trasformarsi gradatamente in solfato di calcio, il quale, essendo abbastanza solubile nell'acqua, è facilmente asportato dalle superfici corrose, sicchè il fenomeno si ripete senza interruzione e le conseguenze son ben note nell'aspetto indecente che assumono in breve le facciate nelle nostre abitazioni. Fino a che si

---

(1) *Chemical News*, 1907, pag. 102.

tratta di pareti piane, la corrosione non può essere avvertita facilmente pel fatto che avviene pressochè uniformemente, ma non altrettanto dobbiamo attenderci delle opere di scultura e delle decorazioni architettoniche, poichè non tutte le loro parti sono esposte in modo eguale all'acqua di pioggia, la quale vi sosta differentemente, sicchè le deturpazioni sono maggiori e più avvertite. È perciò a desiderarsi che allo studio dei processi atti a rendere meno alterabili i materiali da costruzione si dedichi maggiore attenzione, non essendovi alcun dubbio che l'acidità dell'atmosfera si fa sempre più palese e mostra i suoi effetti anche sui monumenti in bronzo, la cui patina naturale di ossido di rame disciolta dall'acido solforico contenuto nell'acqua di pioggia imbratta di color verde il basamento, depositandovi un sale basico insolubile [1].

Trascurando di considerare la così detta fluatazione che è più specialmente destinata a impedire lo sgretolamento dei calcari argillosi e delle arenarie porose per effetto del gelo, della idrolisi od anche della ossidazione dei composti ferrosi, il signor Church riferisce che, per difendere le pietre calcari ed il marmo dall'azione corrosiva dell'atmosfera, conviene la imbibizione con una soluzione di barite caustica, la quale forma coll'acido solforico un composto insolubile, cioè una patina poco permeabile che ostacola l'ulteriore corrosione. Come si comprende, ciò vale per i materiali che offrono sufficiente porosità, ma è assai dubbio che tale procedimento riesca efficace per i calcari compatti, ad esempio per quello che servì alla costruzione del Duomo di Milano. Un altro mezzo di preservazione che si adatta ad ogni sorta di materiali consiste nell'applicazione di una patina che ricorda la pittura all'encaustico e che è formata di una soluzione di 4 parti di ceresina od ozocherite, in 16 parti di toluolo e 1 parte di essenza di trementina. Per agevolare la penetrazione di questo prodotto, dopo alcune ore dall'applicazione consiglia di ricorrere ad un getto di aria calda. Nelle stesse condizioni la difesa che offrirebbe la paraffina in luogo della ozocherite non sarebbe altrettanto duratura, probabilmente perchè è alquanto più volatile, ancorchè sia grandissima la sua resistenza all'ossidazione.

Sulla efficacia che offrono le preparazioni di ceresina e di cera vegetale, rispetto a quelle di cera animale preferite dagli

---

[1] È a deplorarsi che anche il monumento al generale Garibaldi che Milano ha innalzato al largo Cairoli non sia munito di opportuni canaletti di scolo dell'acqua che cade sulle statue e che le pareti di marmo siano sconciamente deturpate.

antichi, mancano precise esperienze e perciò ci sembra che importerebbe di accertare sperimentalmente la loro resistenza all'aria ed alla luce ed il loro grado di penetrabilità nei materiali più comunemente impiegati.

Del pari non è ancora stata precisata la composizione dei bronzi e delle patine relative, che conviene preferire, affinchè non siano intaccati dalle emanazioni acide dell'atmosfera

Coloro che presiedono alla manutenzione dei monumenti, ci sembra, dovrebbero invocare la collaborazione dei chimici per lo studio di tutti questi problemi, che escono dalla competenza dell'architetto e dell'artista e che toccano i tesori dei loro maestri.

SULL'IMPIEGO DEL MINERALE DI SOLFO NELLA PREPARAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO.

Nota del prof. **G. Gianoli**
letta nella seduta del 19 dicembre 1908.

Nello scorso marzo (1) ho riassunto i risultati di una inchiesta che la Presidenza ha creduto di istituire sulle esperienze che il prof. G. Oddo ha eseguite per conto del Ministero di A. I. e C. sull'impiego del minerale greggio di solfo. La *Rassegna Mineraria* di Torino ha successivamente pubblicate su tale argomento alcune (2) memorie dello stesso professore, dettate in forma assai poco cortese, per confutare i risultati dell'inchiesta fatta sul valore delle sue proposte. Egli si compiace di far credere che nell'ordine del giorno approvato da questa Società, nella seduta del 21 marzo p. p., manchi affatto ogni accenno di approvazione agli appunti che sono stati mossi alle sue prove ed alle sue conclusioni.

Credo mio debito di osservare, innanzitutto, che fra i voti emessi figura pur quello di eseguire prove di combustione del minerale da parte degli industriali, ciò che mi sembra voglia dire che quelle eseguite prima d'ora non erano esaurienti o attendibili. D'altra parte la Società Chimica non avrebbe potuto pronunciarsi definitivamente pel fatto che il prof. Oddo si era

(1) *Ann. Soc. Chim.*, 1908, pag. 104.
(2) Vol. XXVIII, N. 18 e Vol. XXIX, N. 1 e vol. XXIX, N. 9, 10, 11 e 12.

riservato di presentare nuove considerazioni a sostegno della sua tesi.

Al relatore ha mosso rimprovero di avere taciuti i nomi degli industriali e dei tecnici che espressero il loro avviso sull'accennato problema, ed ora, volendo assecondare il desiderio del prof. Oddo, osserverò che qui non sono in giuoco i titoli scientifici delle persone interpellate, ma i fatti emersi dalla loro esperienza.

Fra i soci della Società Chimica che risposero al questionario figurano il dott. F. Cantù proprietario di un'importante fabbrica alla Bovisa, il signor cav. P. Curletti, che fondò gli stabilimenti di Milano, Treviglio e Loreo, il dott. G. Remondini chimico dello stabilimento Biffi di Milano, il dott. Zanotti direttore della fabbrica di Vicenza e il dott. Vender autore di un apprezzato manuale sulla fabbricazione degli acidi minerali.

Il prof. Oddo, che non ha creduto di accogliere le osservazioni verbali del dott. Cantù e del dott. Remondini e che aspira tuttora a rivendicare a suo favore l'idea di utilizzare direttamente il minerale, non esita a mettere in dubbio che nel Nord d'Italia ne sia stata impiegata quantità abbastanza ragguardevole. E tutto ciò in base alle statistiche di esportazione dello sterro dalla Sicilia, le quali registrarono ton. 20565 per il periodo 1889-1905. Forse egli non ha considerato che minerali di solfo se ne trovano anche nelle Romagne ed in ogni caso non si comprende come egli giunga sino a smentire le dichiarazioni di coloro che impiegarono questo materiale [1].

Ma per far comprendere come il prof. Oddo intenda la sua missione di inventore e quali metodi segua nella discussione, debbo avvertire che, dopo di avere assistito alla lettura della relazione sulle proposte da lui presentate, prese la parola per dire che considerava quel documento *un insulto alla Sicilia!*

Questa strana sua dichiarazione mi dispensa dall'obbligo di rilevare le espressioni poco rispettose che egli dirige ai chimici ed agli industriali che si sono permessi di contraddirlo, per riferire soltanto ciò che può interessare i tecnici, senza alcuna considerazione alle persone e col solo desiderio di recare il mo-

---

[1] Ho sott'occhio i contratti dello sterro acquistato dalla Fabbrica Torinese, dalla Società Vercellese, da Rostagno, Peano e C. e da Marinoni, negli anni 1896-97, per forniture che ammontano a pressochè tonn. 11.000. Come si vede, il minerale abbruciato supera di molto quello delle prove di Fontana Liri e Torre dei Passeri, e non si tratta perciò di *pitoccherie industriali*, come le qualificò il prof. Oddo, ma di quantità ragguardevoli che hanno permesso di apprezzare i vantaggi e gli inconvenienti che il minerale di solfo presenta in confronto alle piriti.

desto mio contributo alla soluzione dell'importante problema minerario [1].

Il prof. Oddo nega che gli sterri siano stati abbandonati per il minor prezzo a cui vennero offerte le piriti, ma, perchè la produzione era saltuaria (?).

Contrariamente a questa affermazione posso assicurare che fra le cause che indussero a preferire le piriti, oltre al loro minore costo, figura la impossibilità dei proprietari delle miniere di solfo di assicurare un tenore superiore a 30 %.

Il prof. Oddo, che vanta la purezza dei gas ottenuti dai minerali di solfo, afferma di avere esaminato 150 litri del gas solforoso tratto dai forni (non dice quali, se Maletra o Herreshoff) e di non avervi riscontrato del polviscolo.

Prestandogli fede, mi rendo conto facilmente di questo risultato, perchè la quantità di solfo abbruciato era al disotto di $^1/_2$ di quella che comporta il forno e perciò debole era la velocità della corrente gasosa. L'esperienza sarebbe stata concludente se fosse stata eseguita coi gas dotati della velocità usuale.

Il prof. Oddo non sa rendersi ragione perchè il relatore abbia considerato soltanto la disposizione adottata da Schroeder-Grillo per trattenere il polviscolo, ma questa sua meraviglia non sussisterebbe se sapesse che questa ditta ha eseguito il maggior numero di impianti e che nel 1903 contava già 23 stabilimenti costrutti col suo sistema [2].

Secondo il prof. Oddo, per conseguire una produzione intensiva è condizione indispensabile l'arricchimento dei gas in acido solforoso. Codesta prescrizione non armonizza colle norme che egli ha ricordate per il processo catalitico, secondo le quali i gas dovrebbero contenere 10 % di ossigeno all'uscita, ciò che equivale ad abbassare il contenuto di SO_2 a 6,5 %.

Anche nel processo ordinario di fabbricazione dell'acido solforico non accade diversamente, perchè quando si vogliono raggiungere 8 kg. di acido a 50° Bé per mc. e ogni 24 ore, il tenore di ossigeno nei gas d'uscita raggiunge, talvolta, 10 %. D'altra parte, la pratica d'accordo colla teoria insegna che il fattore che accelera maggiormente le reazioni nelle camere di piombo ri-

---

(1) Voglio ricordare che il sunto da me pubblicato fu giudicato *sereno* e *obbiettivo* dal prof. Pagliani della Scuola di applicazione degli Ingegneri di Palermo, il quale ha fatto proprie le conclusioni della Società Chimica di Milano. Ad eguale risultato è giunto l'ing. Pucci, che ha pubblicato un interessante studio su questo problema.

(2) Il prof. Oddo mi vorrà concedere che non sono sempre le disposizioni brevettate quelle che hanno il maggior valore, ma piuttosto quelle che ebbero la più grande diffusione e che la pratica ha sancite.

siede ognora nella proporzione dei vapori nitrosi che si trovano in circolazione e non nella maggiore concentrazione dell'acido solforoso, che, come ognuno vede, è incompatibile coll'elevato tenore di ossigeno nei gas d'uscita.

Il confronto sul volume di aria occorrente per abbruciare eguali quantità di solfo allo stato di minerale ordinario, piuttosto che di pirite e le economie che il prof. Oddo vorrebbe realizzare, avrebbero valore se l'aria fosse gravata di una tassa, ma, finchè tale eventualità non si verifica, non può figurare in un bilancio industriale e tutto si riduce a imprimere una differente velocità ai gas.

Il prof. Oddo enumera le industrie nelle quali si rende necessario che l'acido sia puro per dedurre il campo di applicazione che spetta al minerale di solfo, forse per giustificare il maggior prezzo di 50 % che egli pretende si dovrebbe pagare, ma dimenticando che oltre 90 % dell'acido serve per preparare i perfosfati.

In quale conto gli industriali tengano la vantata superiorità si può desumere dal fatto che or son pochi anni una delle ditte più importanti di prodotti chimici farmaceutici della nostra regione ha abbandonato il solfo per appigliarsi alle piriti.

Per dimostrare in modo artificioso che le ceneri lasciate dalle piriti rappresentano un peso maggiore di quelle del minerale di solfo, il prof. Oddo ha ammesso che questo non abbia il contenuto di 31 % che egli ha riscontrato nei minerali analizzati, ma che la ricchezza sia migliorata fino a superare 50 %, ricchezza che è ritenuta necessaria perchè le spese di trasporto non gravitino eccessivamente sul costo. Codesta supposizione può essere concessa a scopo polemico, ma non avrà alcun valore fino a che non sarà assodata la possibilità economica di arricchire artificialmente i minerali.

Il prof. Oddo ritiene che la utilizzazione delle ceneri del minerale di solfo non è ostacolata dalla presenza del solfato di calcio, perchè questo esiste prima della cottura. A questo riguardo non ho che ha riferirmi ai capitolati tedeschi per la fornitura del cemento Portland, i quali sono espliciti nel tollerare non oltre il 3 % e nessuno comprenderà quale differenza potrà esistere fra il solfato preesistente nel calcare e quello che si forma durante la cottura per ritenere che il primo non abbia conseguenze dannose.

Secondo le concordi dichiarazioni dei chimici interrogati, la durata delle camere di piombo non è legata alla natura del minerale di solfo che si impiega, ma all'abilità di chi conduce

l'apparecchio e questa abilità si rende ancor più necessaria quando si ricorre al regime intensivo, il quale obbliga a mantenere in circolazione una quantità di vapori nitrosi assai maggiore dell'ordinaria.

Sono indotto a ritenere che il prof. Oddo abbia frainteso ciò che è stato esposto su questo soggetto, poichè vi scopre delle contraddizioni che io non so trovare. Egli non s'accorge che è ben altra cosa il cadere negli inconvenienti di un impiego male accorto dei vapori nitrosi, rispetto all'aumentarne la proporzione per accrescere la potenzialità degli apparecchi. In ogni caso sulla durata delle camere credo possano interloquire con maggior competenza coloro che da 40 anni si trovano in quest'industria, rispetto a chi la conosce dalle descrizioni dei libri.

Ai dubbi sollevati sulla vantata regolarità della combustione del minerale di solfo, il prof. Oddo risponde che coloro che espressero avviso contrario non sono tecnici e non sanno condurre il forno! Ma la incostanza nel tenore di SO_2, quale è rivelata dalle analisi del prof. Oddo, basta da sola a provare come egli sia in errore e quanto sia difficile ottenere uno sviluppo ognora uniforme. Gli industriali che abbruciarono lo sterro sono concordi nell'ammettere che le difficoltà che si incontrano a conciliare le condizioni che si rendono necessarie per espellere totalmente il solfo dal minerale, senza volatilizzarlo e senza dar luogo a formazione di solfato di calcio, rappresentano una non trascurabile inferiorità rispetto agli altri materiali. Infatti, se il caricamento si fa nel piano superiore del forno che è attraversato dai gas caldi, non si vede come si possa impedire la volatilizzazione se non abbassando la temperatura al disotto di 425°. Ma se questa scende, anche il piano inferiore è influenzato, mentre questo dovrebbe mantenersi a temperatura elevata per ravvivare la combustione delle ultime quantità di solfo che vi sono contenute. È però vero che il prof. Oddo si offre di mostrare il segreto per conciliare le accennate condizioni, senza aver costrutti i suoi forni, ma è giustificato il timore che coloro che egli qualifica non tecnici non abbiano del maestro l'alto concetto che egli ha di sè. A mio avviso sono appunto le difficoltà incontrate nella combustione del solfo e del minerale che hanno indotto la ditta E. Schering [1] di Berlino a brevettare la disposizione da me descritta recentemente nella Rivista *L'Industria* e che merita l'attenzione degli industriali perchè approfitta degli stessi espe-

---

[1] Vedi *L'Industria*, Vol. XXII, pag. 405.

dienti che servono ad alimentare i focolai coi combustibili in polvere per conseguire uno sviluppo regolare di SO_2 [1].

Il prof. Oddo ricorda che il gas solforoso d'ordinario arriva alla torre di Glover a circa 300° e che perciò l'acido solforico prodotto nella combustione delle piriti può condensarsi nelle camere a polvere. Codesto inconveniente potrebbe presentarsi se le piriti fossero bagnate, ma nelle condizioni ordinarie non si vede da quale parte possa giungere l'acqua occorrente a formare quantità ragguardevoli di SO_4H_2 e perciò l'SO_3 rimarrà come tale ed in condizioni da essere trasportato dalla corrente gasosa.

Il prof. Oddo accusa il relatore e coloro che presero parte all'inchiesta di avere detta una malignità perchè nel loro accenno al modo con cui veniva abbruciato lo sterro ricordano di avere raggiunta la combustione in un forno ad un sol piano. Il mio contradditore non vuole concedere che altri prima di lui abbia abbruciato del minerale di solfo per produrre dell'acido solforico e mi dispiace che ciò lo conturbi.

Egli crede giustificare la debole quantità di solfo abbruciato nelle sue esperienze a Fontana Liri adducendo che era nella stagione estiva ed in una officina dello Stato che produce poco acido. In queste condizioni sorge naturale la domanda se conveniva eseguire delle prove che dovevano illuminare gli industriali secondo il pretenzioso programma che era stato presentato al Ministro.

Negata ogni competenza tecnica ai chimici industriali sopracitati, era naturale escluderli anche dal campo analitico ed infatti, sul metodo per determinare il solfo, il prof. Oddo dichiara che l'inconveniente della perdita di peso durante la essiccazione è industrialmente trascurabile e che nei riguardi *della scienza esatta ha indicato il rimedio per evitarlo del tutto!*

Proseguendo nei suoi apprezzamenti sul valore intellettuale di coloro che si sono permessi di discutere le sue conclusioni, egli crede che a questi siano sconosciute le reazioni fondamentali su cui si basa la preparazione dell'acido solforico, perchè hanno considerato enormi le oscillazioni osservate nel tenore di ossigeno dei gas che sfuggivano dalla torre di Gay-Lussac. Il prof. Oddo ammette però di avere ecceduto nell'ammissione dell'aria, ma mostra di ignorare che le massime oscillazioni di

[1] Il forno cilindrico rotativo per l'arrostimento delle piriti, che la Ditta Americana Glens Falls Machine Works costruisce anche per la combustione del solfo, risolve in modo elegante lo stesso problema e perciò credo che converrà rinunziare alle modificazioni dei forni Maletra e Herreshoff, di dubbia efficacia, proposte dal prof. Oddo, che costruttivamente peccano sotto vari aspetti, come già ebbi ad avvertire.

ossigeno che i pratici tollerano nel regime ordinario non superano 1-2 %, quando essi vogliono assicurare il perfetto rendimento degli apparecchi. Invero, le più elementari nozioni di fisica insegnano che le perdite di N_2O_3, SO_2 e SO_3 crescono coll'eccesso dell'aria e, se il prof. Oddo nei suoi esperimenti ha creduto di superare di 200 % il volume necessario, non potrà sostenere che l'apparecchio funzionasse in buone condizioni.

Il prof. Oddo giudica attendibili le sue analisi del gas, ma non riesce spiegabile la poca corrispondenza che risulta fra il contenuto di anidride solforosa trovata nei gas dei forni e la diminuzione successiva di ossigeno nei gas d'uscita, nei quali avrebbe dovuto figurare il CO_2 proveniente dalla scomposizione del calcare, che rappresenta 4,75 % del volume complessivo del SO_2, cioè, circa cc. 0,4 % sfuggiti, come si vede, all'apparecchio di Orsat.

Sul contenuto del gas solforoso nei gas dei forni, il professore Oddo fa rilevare come egli abbia raggiunto talvolta fino 8,8 % col minerale di solfo, mentre che colla pirite non ebbe che 5,2 — 5,8 %. Siccome la ricchezza si può far variare facil. mente, come è noto, regolando l'ammissione dell'aria, fino a superare 7 % di SO_2, mi sembra che gli industriali della Società Chimica di Milano potrebbero ritorcere al prof. Oddo il rimprovero di non aver saputo condurre il forno a pirite.

Il prof. Oddo esprime le più alte meraviglie perchè il relatore ha manifestato il desiderio che il bilancio dell'acido prodotto fosse controllato mediante la determinazione dell'acidità dei gas d'uscita della torre di Gay-Lussac. Il tono scherzoso che assume a questo riguardo mi persuade che egli non si è famigliarizzato coi metodi di indagine adottati negli stabilimenti bene diretti, perchè nessun chimico di fabbrica penserebbe di ricorrere all'apparecchio di Orsat per stabilire le perdite di solfo attraverso al camino, sapendo che la lettura di frazioni di cc. diventa problematica e che perciò potrebbero sfuggire dal 3 al 5 % del solfo senza che tale apparecchio li riveli, anche pel fatto che talvolta la acidità dei gas è dovuta a polviscolo tenuissimo di acido solforico e perchè si trovano sempre quantità non trascurabili di composti ossigenati di azoto, che sono pure assorbiti dalla potassa (1). Per apprezzare perdite corrispondenti a

(1) Pur avendo valutato CO_2 contenuto nei gas come SO_2, in parecchie determinazioni la somma $O + SO_2$ è inferiore a quella che corrisponde al contenuto di azoto e ciò condurrebbe ad ammettere che oltre 20 % dell'anidride solforosa si sia convertita in SO_3, in opposizione a quanto il prof. Oddo asserisce, non bastando le piccole quantità di ferro contenute nel minerale a spiegare siffatto risultato.

gr. 0,5 a 0,7 di SO_4H_2 per mc. dei gas, che appena si possono tollerare, è evidente la necessità di aspirare almeno 15 a 20 litri di gas attraverso una bolla di Liebig e di procedere alla determinazione del SO_4H_2 per pesata, come d'ordinario si pratica, sicchè posso soggiungere che le maggiori meraviglie le ha destate il prof. Oddo dimostrando di non conoscere questi controlli dopo di essersi atteggiato a maestro.

Il mio contradditore qualifica sostenitori delle piriti coloro che non credettero di accogliere il suo consiglio di pagare 50 % in più il solfo del minerale siciliano e lamenta il pregiudizio ed il danno di quelle regioni che ritirano le piriti non solo dall'estero, ma anche dalle miniere italiane, quasi che queste non abbiano diritto allo sfruttamento, o che siano in grado di sottrarsi alle leggi dell'offerta e della domanda. Il prof. Oddo dovrà persuadersi che non saranno le sue disquisizioni sui vantaggi del minerale di solfo e sui difetti delle piriti che indurranno gli industriali a dare la preferenza ad un prodotto rispetto ad un altro, epperò mi spiace che egli abbia un concetto assai meschino dei fabbricanti di acido solforico, se crede necessario il suo aiuto per scoprire ciò che a loro conviene nei riguardi economici.

*
* *

In altra occasione è già stato accennato al fatto che gli incaricati della vendita dello sterro fino ad ora non si sono mostrati disposti ad assumere alcuna garanzia sulla sua ricchezza in solfo e che furono appunto le enormi oscillazioni verificatesi nella composizione del minerale consegnato che, secondo alcuni fabbricanti di acido solforico, contribuirono a stancare gli acquirenti ed a rinunziare ad ulteriori tentativi di sostituirlo alle piriti.

Urgeva perciò che si istituissero estese indagini sulla ricchezza media del minerale disponibile, in ispecie sui giacimenti vicini ai punti di imbarco, che maggiormente interessano l'esportazione e perchè siffatte ricerche avessero valore pratico si rendeva necessario che i campioni fossero prelevati in modo che rappresentassero la media composizione, onde i proprietari delle miniere traessero dai risultati dell'analisi la convinzione che le garanzie richieste sul titolo minimo tollerabile potevano essere soddisfatte.

Questo invito non è stato del tutto assecondato dal tecnico ministeriale, il quale si è limitato a farsi inviare dei campioni

da varie località senza potersi rendere conto esatto della loro natura. Ha determinato il contenuto di solfo dei minerali di nove provenienze, comprese le miniere del Napoletano, della Romagna, delle Marche e della Toscana ed i risultati di queste analisi provano che alcuni dei pezzi di minerale, scelti a vista d'occhio, come egli si esprime, dopo di averli divisi in ricchi, medi e poveri, sono pressochè di solfo puro, ma non mancano, come era facile prevedere, anche quelli il cui tenore di solfo si limita a 0,54, 3,80, 4,02, 9,32, 11,86 %. Il procedimento seguito nella preparazione dei campioni non sembra abbia soddisfatto neppure l'autore ed è certo che codeste analisi avrebbero acquistato maggior valore se egli avesse almeno stabilita la proporzione in cui entravano le frazioni esaminate, per poter dedurre la ricchezza media, sulla quale esistevano le incertezze.

I risultati delle accennate analisi frammentarie corrisponderebbero invero alle previsioni del prof. Oddo, ma sono in contraddizione con ciò che anche recentemente la Società Industriale Siciliana ha pubblicato intorno alla ricchezza di quei minerali. Siccome non basta che siano persuasi gli agenti stipendiati dal Governo della esistenza di grandi giacimenti di minerale ricco, converrà attendere che il Sindacato dei solfi od i proprietari delle miniere continentali si decidano ad offrire la garanzia del titolo per riprendere l'impiego del minerale.

Osserverò, intanto, che fra le miniere siciliane più *ricche e meglio situate per la esportazione*, viene classificata quella di Pintacuda, dalla quale si ritrae un minerale che contiene soltanto il 35 % di solfo. Per questo ed a maggior ragione per altri ancor meno ricchi, il chimico del Governo ammette che si debba procedere ad una scelta a mano (?) per raggiungere il contenuto di 42-48 % di solfo, persuaso che siffatta operazione possa essere affidata a chicchessia e che non importi una grave spesa [1].

Alla cernita non sembra però che assegni grande importanza, dal fatto che invoca l'adozione di un suo trovato, che, secondo le notizie forniteci dall'ing. Pucci [2], fu già introdotto nel 1899 dal sig. Carlo Scavo ed applicato anche dal sig. Curatolo nel 1898-99 e dalla ditta Binetti nel 1901.

L'arricchimento del minerale mediante la frantumazione accoppiata colla stacciatura, consigliato dal prof. Oddo, fu oggetto di privativa di Giovanni Giuliano Argilier nel 1869 e perciò il

---

[1] In ogni caso la spesa avrebbe dovuto figurare nei ragguagli forniti sul costo probabile del minerale.

[2] *Rassegna mineraria*, Vol. XXIV, N. 12, pag. 181.

consulente ministeriale giunge, colla pretesa sua invenzione, in ritardo di pressochè 40 anni, senza recare alcun nuovo contributo di esperienze.

Se si considera che la ganga del minerale di solfo talvolta è dura e saccaroide e tal altra è friabile ed argillosa, è logico supporre che la vagliatura non può dare ognora eguali risultati per tutti i minerali e che perciò il procedimento non è di applicazione generale come si vorrebbe far credere. Le stesse analisi dello sterro pubblicate dal prof. Oddo rafforzano questo mio dubbio, poichè il tenore di solfo dello sterro della miniera di Pintacuda raggiunge appena 32,2 %, quello di Caliato 39,78 %, di Bambinello e Vodi-Comune 25,8 % e, se il trattamento meccanico presentasse realmente i vantaggi preconizzati, non si comprenderebbe come la parte minuta del minerale abbia un tenore limitato di solfo e come sia rimasto sterile per tanti anni un processo, che sarebbe riuscito tanto provvidenziale, non solo per la vendita diretta del minerale greggio, ma anche nel trattamento mineralurgico per escludere dai forni Gill la parte più minuta.

Non essendo rimosse le preoccupazioni per la utilizzazione del minerale povero neppure agli occhi del tecnico del Governo, questi ha considerato altresì un metodo di arricchimento che si connette, secondo il suo dire, colla proposta di creare una nuova grande industria e cioè di preparare in Sicilia in larga misura l'acido solforico fumante col metodo di contatto utilizzando il minerale estremamente povero. Questa idea troverebbe giustificazione nel fatto che l'acido racchiude kg. 770 di solfo per ogni mc. e perciò l'anidride solforica rappresenterebbe una forma assai conveniente di imballaggio del solfo, che permetterebbe di distribuirlo in tutti i porti del Mediterraneo, ove potrebbero sorgere numerose fabbriche di perfosfato o di altri prodotti industriali [1].

La realizzazione di questi rosei progetti potrà forse allietare i nostri pronipoti, ma non risolverà l'attuale crisi solfifera, per la cui soluzione è vano presupporre che le fabbriche del continente abbiano a chiudersi per far posto a quelle siciliane e che si possa trovare il capitale di almeno 30 milioni di lire per la costruzione degli apparecchi occorrenti a smaltire le 200.000 tonnellate di solfo che gravitano sul mercato.

---

[1] Il prof. Oddo consiglierebbe di stabilire una tubazione per inviare l'acido fumante dai piani delle miniere, ove stabilirebbe le fabbriche, ai punti di imbarco, e non tiene conto che la facilità colla quale l'acido cristallizza nella stagione invernale ha pressochè impedito il commercio di questo prodotto nei fusti.

La costosa esperienza già fatta in Italia nel commercio dell'acido fumante per lo sciupio dei recipienti di ferro (1) non invoglierà certo a ripetere la prova, tanto più che le tariffe di trasporto per questo prodotto sono superiori del doppio di quelle delle piriti ed è facile concepire che l'acido prodotto in Sicilia difficilmente potrà muovere concorrenza a quello ottenuto nelle officine dell'alta Italia senza una considerevole svalutazione del solfo, in vista anche della diminuzione di prezzo che si prevede avverrà nelle piriti (2).

Gli sforzi dovranno per conseguenza essere diretti a smaltire direttamente il solfo sotto forma di minerale ricco, supposto che coloro che sfruttano le miniere riuscissero con una studiata organizzazione a fornirlo con una composizione costante. Però, secondo le calcolazioni del tecnico governativo, i fabbricanti di acido solforico dovrebbero trovare il loro tornaconto ad accordare un sopraprezzo di $^{1}/_{3}$ superiore a quello unitario delle piriti, che attualmente è già elevato. Concretando le precedenti sue affermazioni generiche, ammette che col minerale di solfo si debba economizzare il 50 % sulla mano d'opera, il 23 % sul consumo del litantrace ed egualmente il 23 % nelle riparazioni del materiale e nella quota di ammortamento e di interessi. Ai vecchi fabbricanti d'acido riuscirà assai strana questa valutazione, poichè nessuno comprenderà la differenza nella spesa della mano d'opera per caricare e condurre i forni, quando trattasi di minerale di eguale ricchezza. E per quanto riguarda il trasporto dei residui dell'arrostimento, l'economia a vantaggio del minerale non rappresenta che 2 centes. al quintale sull'acido prodotto. Del pari riesce ingiustificata la economia di carbone esposta, sapendo che il consumo di vapore o di acqua polverizzata e la entità della circolazione dell'acido sulle torri rimarranno eguali. Anche le impostazioni che riguardano gli ammortamenti e gli interessi non sono meno cervellotiche, dovendo tener conto che saranno gravate delle spese che si incontreranno per l'adattamento dei forni.

Il consulente tecnico del Governo riconosce di essersi ingannato ammettendo che il prezzo unitario del solfo potesse

---

(1) Il prof. Oddo accenna al trasporto entro recipienti di ghisa e non tiene conto che questi pesano, ad eguale capacità, almeno 4-5 volte più di quelli del ferro ordinariamente impiegati.

(2) Secondo le tariffe attuali, le spese di trasporto a 500 km. di distanza di 100 kg. solfo sotto forma di pirite, di confronto all'acido, stanno nel rapporto di 100 a 246. Vi è poi da tener conto dell'interesse e della manutenzione, dell'imballaggio, che graviteranno in una proporzione non minore di 8 a 10 % sul valore dell'acido.

essere valutato il 50 % in più di quello delle piriti ed infatti nell'ultima sua pubblicazione in luogo di 75 centesimi riduce il prezzo a cent. 57,9 la unità pel minerale al 42 % di solfo. Per scendere a questo limite egli corregge a modo suo le spese che occorrono per trasportare il minerale ai luoghi di imbarco, tanto che sorge naturale il dubbio che su quelle basi il Consorzio possa fare offerte concrete e che le agenzie di spedizione e la maestranza accettino le tariffe proposte.

Ciò che il prof. Oddo ha ammannito nelle ultime sue memorie rappresenta, come si vede, il risultato di concezioni improntate ad un grande ottimismo, facile in chi considera i problemi economici e industriali stando nel proprio gabinetto e guardando attraverso ad una lente che lascia vedere tutto roseo e facilmente realizzabile.

In base a quanto è stato esposto e tenendo conto anche della discussione fatta nella seduta del 19 marzo p. p., che riassume l'avviso di esperti tecnici ed industriali, appaiono giustificate le seguenti conclusioni:

1° Sono da considerarsi inattendibili le prove istituite dal prof. Oddo nella fabbrica di Fontana Liri e di Torre dei Passeri e non corrispondenti alla esperienza finora acquisita la maggior parte dei vantaggi attribuiti al minerale di solfo nella preparazione dell'acido solforico e perciò non realizzabile il maggior valore che egli assegna all'unità di solfo.

2° Il consumo del minerale di solfo lungi dalle miniere non può essere assicurato se i fornitori non garantiscono una ricchezza minina di 42-48 % di solfo e se il Governo non concede una notevole riduzione nelle tariffe ferroviarie di trasporto del minerale.

3° Nelle attuali condizioni del mercato è del tutto fantastica e non ha serio fondamento la progettata fabbricazione di acido solforico fumante in Sicilia per distribuirlo ai porti del Mediterraneo entro navi-cisterne od in fusti.

4° Non sarebbe giustificata la spesa che si renderà necessaria per trasformare i forni attualmente impiegati per le piriti in quelli adatti per la combustione del solfo, se non a condizione che l'impegno dei fornitori sia a lunga scadenza ed a prezzo unitario regolabile in relazione del mercato delle piriti.

PESI ATOMICI stabiliti dalla Commissione della Società Chimica tedesca per l'anno 1909 (O = 16).

Elemento	Simbolo	Peso atomico
Alluminio	Al	27,1
Antimonio	Sb	120,2
Argento	Ag	107,98
Argo	A	39,9
Arsenico	As	75
Azoto	N	14,01
Bario	Ba	137,37
Berillio	Be	9,1
Bismuto	Bi	208
Boro	B	11
Bromo	Br	79,92
Cadmio	Cd	112,4
Calcio	Ca	40,09
Carbonio	C	12
Cerio	Ce	140,25
Cesio	Cs	132,81
Cloro	Cl	35,46
Cobalto	Co	58,97
Cripto	Kr	81,8
Cromo	Cr	52,1
Disprosio	Dy	162,5
Elio	He	4
Erbio	Er	164,40
Eutropio	Eu	152
Ferro	Fe	55,85
Fluoro	F	19
Fosforo	P	31
Gadolinio	Gd	157,30
Gallio	Ga	69,9
Germanio	Ge	72,5
Idrogeno	H	1,008
Indio	In	114,8
Iodio	I	126,92
Iridio	Ir	193,1
Itterbio	Yt	172
Ittrio	Y	89
Lantanio	La	139
Litio	Li	7
Lutezio	Lu	174
Magnesio	Mg	24,32
Manganese	Mn	54,93
Mercurio	Hg	200
Molibdeno	Mo	96
Neo	Ne	20
Neodimio	Nd	144,3
Nichelio	Ni	58,68
Niobio	Nb	93,5
Oro	Au	197,2
Osmio	Os	190,9
Ossigeno	O	16
Palladio	Pd	106,7
Piombo	Pb	207,1
Platino	Pt	195
Potassio	K	39,1
Praseodimio	Pr	140,6
Radio	Ra	226,4
Rame	Cu	63,57
Rodio	R	102,9
Rubidio	Rb	85,45
Rutenio	Ru	101,7
Samario	Sa	150,4
Scandio	Sc	44,1
Selenio	Se	79,2
Silicio	Si	28,3
Sodio	Na	23
Solfo	S	32,07
Stagno	Sn	119
Stronzio	Sr	87,62
Tallo	Tl	204
Tantalio	Ta	181
Tellurio	Te	127,5
Titanio	Ti	48,1
Torio	Th	232,42
Tullio	Tu	168,5
Uranio	U	238,5
Vanadio	V	51,2
Volframio	W	184
Xeno	X	128
Zinco	Zn	65,37
Zirconio	Zr	90,66

Società Chimica Italiana
Sezione di Milano.

Elenco dei Soci

(31 dicembre 1908).

A

	Data dell'ammissione
Abbiati dott. **Alfredo,** Stamperia, Nerviano . . .	*2 gennaio 1906.*
Abelli dott. **Modesto,** Fabbrica di dinamite Nobel, Avigliana (Torino)	*5 novembre 1898.*
Aducco prof. **Adriano,** Unione zuccheri, via C. Cattaneo 2, Milano	*23 maggio 1908.*
Alciatore dott. **Antonio,** Laboratorio di chimica generale della R. Università, Genova	*23 novembre 1901.*
Amadeo Giuseppe, piazza Borromeo 8, Milano . .	*24 aprile 1897.*
Ambrosoli dott. **Giovan Battista,** Ronago (Como) .	*18 aprile 1903.*
Amoretti ing. **Vittorio,** Pr. Umberto 7 *bis*, Milano.	*6 novembre 1897.*
Anelli dott. **Giuseppe,** via Camminadella 18, Milano	*15 maggio 1895.*
Angeli prof. **Angelo,** R. Istituto di Studi superiori, Firenze	*5 giugno 1897.*
Antony prof. **Ubaldo,** via Marsala 8, Milano . . .	*23 maggio 1908.*
Appiani ing. **Giuseppe,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano	*23 febbraio 1895.*
Arata prof. **Pedro,** Laboratorio chimico municipale, Buenos Aires	*23 novembre 1895.*
Arrigoni Francesco, via Correggio 25, Milano . .	*23 febbraio 1895.*
Artini prof. **Ettore,** Museo Civico, Milano	*15 maggio 1895.*
Ascoli dott. **Alberto,** Istituto sieroterapico, Milano .	*23 febbraio 1907.*
Azimonti Giuseppe, Manifattura Tosi, Castellanza .	*19 maggio 1906.*

B

Baldini Francesco, Fabbrica concimi, Pordenone .	*2 gennaio 1906.*
Banfi prof. **Camillo,** Vimercate	*23 febbraio 1895.*
Baroni dott. **Giovanni,** Laboratorio di ricerche sulla seta, via Moscova 33, Milano	*8 marzo 1902.*
Barzanò ing. **Carlo,** via S. Andrea 6, Milano . . .	*9 maggio 1896.*
Bassi Carlo, Stabilimento Biffi, v. Tortona 37, Milano	*16 maggio 1895.*
Battaglia dott. **Luigi,** Fabbrica di concimi, Castellanza	*4 febbraio 1899.*
Belasio dott. **Riccardo,** Laboratorio Centrale delle Gabelle, Roma	*28 gennaio 1905.*

*

Bellinzona ing. **Giuseppe,** via Gorini 14, Lodi . . *5 giugno 1895.*
Belloni dott. **Cesare,** via Solferino 11, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Belloni dott. **Ernesto,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *16 maggio 1903.*
Bertarelli figli di Gius. (ditta), via S. Orsola 1, Milano *7 marzo 1896.*
Bertocchi dott. **Camillo,** Latteria, Casalpusterlengo *19 novembre 1898.*
Bertolio prof. **Sollmann,** Politecnico, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Bertoni dott. **Ercole,** Laboratorio chimico commerciale San José di Costa Rica (America Centrale) *3 dicembre 1904.*
Bertoni prof. **Giacomo,** R. Accademia Navale, Livorno *23 febbraio 1895.*
Besana prof. **Carlo,** Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *23 febbraio 1895.*
Bettinelli dott. **Domenico,** Laboratorio chimico municipale, Cremona . . . . *26 gennaio 1907.*
Bianchi Alberto Edoardo, via Marsala 11, Milano . *19 maggio 1906.*
Bianchi dott. **Arnaldo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, via Melchiorre Gioja 3, Milano . *22 giugno 1901.*
Bigatti ing. **Carlo,** Stabil. Erba, via Marsala 5, Milano *2 marzo 1901.*
Billitz ing. **Geza,** Latteria Grün, Locate Triulzi . *5 giugno 1895.*
Biscaro dott. **Giuseppe,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Bolis dott. **Aldo,** via 11 Settembre 46, Bergamo . *16 marzo 1904.*
Bonazzi dott. **Fernando,** via Pietro Verri 14, Milano *3 dicembre 1904.*
Borlinetto dott. **Oreste,** Farmacia Centrale Militare, Torino . . . . *13 gennaio 1900.*
Bono dott. **Bartolomeo,** Società Esplodenti, Cengio (Genova) . . . . *22 febbraio 1908.*
Bordoni Ang., Vetreria Bordoni, v. Savona 27, Milano *5 giugno 1895.*
Bordoni ing. **Domenico,** Vetreria Bordoni, via Savona 27, Milano . . . . *5 giugno 1895.*
Bruni dott. prof. **Giuseppe,** R. Università, Padova *27 gennaio 1906.*
Burnazzi dott. **Tito,** Ravenna . . . . *14 febbraio 1903.*
Buzzi prof. **Tullio,** R. Scuola di tessit. e tint., Prato *5 novembre 1898.*

C

Candia dott. **Camillo,** via Bernardino Corio 1, Milano *11 marzo 1899*
Candiani dott. comm. **Ettore,** via Cesare da Sesto 12, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Candiani comm. **Gius.,** via Cesare da Sesto 12, Milano *5 giugno 1895.*
Cantù dott. **Francesco,** via G. Carducci 3, Milano . *23 febbr. aio 1895.*
Canziani ing. **E.,** Londra . . . . *4 maggio 1907.*
Cappia Giuseppe, Società Italiana di tessuti stampati, Omegna . . . . *30 giugno 1900.*
Caravaggi dott. **Arturo,** R. Università, Parma . . *24 febbraio 1906.*
Carcano dott. **Luigi,** via Mario Pagano 12, Milano *10 aprile 1897.*

Carini prof. **Ettore**, Passignano (Trasimeno) . . . *23 marzo 1907*.
Carini ing. **Federico**, via Torchio 4, Milano . . . *23 febbraio 1895*.
Carrara prof. **Giacomo**, Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *22 febbraio 1902*.
Castoldi dott. **Arturo**, via Fiori Oscuri 13, Milano . *23 febbraio 1895*.
Cattadori dott. **Federico**, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *28 gennaio 1906*.
Ceccarelli, Tedeschi e C., corso XXII Marzo 34, Milano *23 febbraio 1895*.
Cederna cav. **Antonio**, via Olmetto 3, Milano . . . *15 maggio 1895*.
Cederna Giulio, via Olmetto 3, Milano . . . . . *17 dicembre 1904*.
Cerletti dott. **Aldo**, Agenzia Enologica, corso Venezia 93, Milano . . . .
Chiari ing. **Torquato**, viale P. Garibaldi 6, Milano *10 marzo 1900*.
Chierichetti dott. **Guido**, fabbr. di margarina e stearina Chierichetti e C. di Milano, Rifredi (Firenze) *23 febbraio 1895*.
Chwala Augusto, via Marsala 5, Milano . . . . . *14 dicembre 1907*.
Coffetti dott. **Giulio**, Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . .
Colombi dott. **Cesare**, via S. M. Fulcorina, 11, Milano *14 ottobre 1895*.
Colombo Enea, via S. Martino 9, Milano. . . . . *5 novembre 1898*.
Colombo dott. **Guido**, via S. Croce, 4 Milano . . . *3 novembre 1900*.
Contardi dott. **Angelo**, Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *16 marzo 1901*.
Coppadoro dott. **Angelo**, Laboratorio di elettrochimica, piazza Cavour 4, Milano . . . . *20 dicembre 1902*.
Corbellini Eugenio, via Brera 2, Milano . . . . *3 dicembre 1898*.
Corbetta dott. **Pietro**, Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano. . . . . *23 febbraio 1895*.
Cornalba dott. **Gaetano**, Stazione sperimentale di caseificio, Lodi . . . . *9 febbraio 1901*.
Craveri dott. **Giovanni**, ditta Soldati, Craveri, Tagliabue e C., calle Victoria 2601, Buenos Aires *18 novembre 1899*.
Curletti Pietro, via Brisa 3, Milano . . . . . . *23 febbraio 1895*.

D

Decio ing. **Giulio**, via S. Agnese 5, Milano . . . *15 maggio 1895*.
De Giorgis dott. **Pietro**, via G. Meda 23, Milano . *11 febbraio 1905*.
Del Bianco dott. **Attilio**, Stearineria, Rifredi (Firenze) *23 febbraio 1895*.
Dellepiane Franco, Novi Ligure . . . . *22 dicembre 1902*.
Demarziani dott. **Emilio**, ditta Paganini, Villani & C., via Bramante 49, Milano . . . . *19 maggio 1900*.
De Micheli Pietro, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa . . . . *28 gennaio 1905*.
De Ponti dott. **Gaspare**, via V. Monti 12, Milano . *25 aprile 1908*.
De Stefani dott. **Pio**, via Boccaccio 35, Milano . . *27 marzo 1905*.

De Strens ing. **Emilio,** per la ditta Babcock & Wilcox, via Dante 4, Milano . . . . *29 gennaio 1900.*
De Vecchi Pellati dott. **Nicola,** via Campagna 11, Piacenza . . . . *23 febbraio 1895.*
Di Nola dott. **Ett.**, Lab. compart. delle Gabelle, Milano *22 giugno 1901.*
Dupont Francesco, ing. chimiste 96, rue d'Hauteville, Paris X^e . . . . *4 novembre 1899.*

E

Eisentraeger Guglielmo, via Gesù 4, Milano . . . *3 dicembre 1898.*
Erba dott. **Ulisse**, via V. Colonna 15, Milano . . . *20 giugno 1896.*

F

Fachini dott. **Stefano,** via Monforte 45, Milano . . *3 dicembre 1898.*
Fenaroli Pietro, via Monforte 7, Milano . . . . *2 gennaio 1906.*
Ferrari dott. **Mario**, Tintoria Paglie, Carpi (Modena) *14 dicembre 1901.*
Fino Carlo, Fabbrica di concimi e panelli di sangue-melassa Carlo e Silvio Fino, v. Savona 50, Milano *9 febbraio 1896.*
Fino dott. prof. **Vincenzo,** Scuola Cavour, via Arsenale 36, Torino . . . . *5 novembre 1898.*
Flick dott. **Vittorio,** Ditta Kalle e C., v. Solferino 20, Milano . . . . *19 maggio 1906.*
Foà Piccoli dott.^{a} **Jone,** via Avvocata a p.^{a} Dante 19, Napoli . . . . *2 marzo 1901.*
Fornara dott. **Cesare,** Stamperia Lombarda, Novara *17 dicembre 1904.*
Frigerio dott. **Francesco,** p. S. Giovanni in Conca 2, Milano . . . . *16 marzo 1901.*
Frigerio dott. **Marco,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Frizzi dott. **Riccardo,** corso Concordia 16, Milano *5 giugno 1897.*

G

Gabba prof. dott. comm. **Luigi,** Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Gaggi dott. **Carlo,** via S. Antonio 22, Milano . . *30 giugno 1900.*
Galli dott. **Enrico,** Laboratorio chimico municipale, via Palermo 6, Milano . . . . *22 dicembre 1902.*
Ganassini prof. **Domenico,** Istituto di chimica farmaceutica, Pavia . . . . *10 novembre 1901.*
Gianoli prof. **Giovanni**, Cotonificio Garottola (Castellanza) . . . . *4 maggio 1907.*
Gianoli prof. cav. **Giuseppe,** via Leopardi 7, Milano *23 febbraio 1895.*

Gigli ing. **Giglio,** Pesaro . . . . *18 dicembre 1897.*
Gigli dott. **Torquato,** via S. Maria 20, Pisa . . . . *23 febbraio 1895.*
Ginoulhiac dott. **Eugenio,** via Pontaccio 14, Milano *27 gennaio 1906.*
Giongo Carlo, via Circo 12, Milano . . . . *25 marzo 1899.*
Giulini dott. **Angelo,** corso S. Celso 5, Milano . . *8 aprile 1899.*
Gonzales ing. **Tito,** via Guastalla 5, Milano . . . *26 gennaio 1896.*
Grimaldi dott. **Carlo,** Laboratorio compartimentale delle Gabelle, Verona . . . . *1 dicembre 1900.*
Guareschi cav. prof. **Icilio,** Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università, Torino . . . . *5 giugno 1895.*
Guidorizzi dott. **Arturo,** viale Vittoria 34, Milano . *24 giugno 1905.*

H

Hannau prof. **Camillo,** Società Italo-Americana dei petroli, Roma . . . . *5 dicembre 1896.*
Helbig prof. **Demetrio,** villa Lante Gianicolo, Roma *23 novembre 1907.*
Heimann Enrico e **C.,** via G. Castiglia 26, Milano . *8 aprile 1899.*
Hoepli comm. **Ulrico,** Galleria De Cristoforis, Milano *19 giugno 1897.*

K

Kahn Aron, fabbrica di carte fotografiche, via Giuseppe Sirtori 5, Milano . . . . *5 novembre 1898.*
Körner prof. dott. cav. uff. **Guglielmo,** Laboratorio di chimica organica, della R. Scuola superiore di agricoltura, via Marsala 8, Milano . . . . 23 *febbraio 1895.*

I

Inverni dott. **Carlo,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novemb. 1905.*

L

Lado dott. **Carlo,** via Passione 8, Milano . . . . *23 novembre 1907.*
Landolt dott. **Luigi** . . . . *15 maggio 1895.*
La Spada dott. **Giovanni,** Officine del Gas di S. Celso, Milano . . . . *22 febbraio 1908.*
Lepetit, Dollfus e **Gansser** (ditta), via Rosellini 2, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Lepetit dott. cav. **Roberto,** via C. Porta 2, Milano *23 novembre 1895.*
Levi dott. **Camillo,** Laboratorio per le esperienze sulla carta, piazza Cavour 4, Milano . . . . *3 novembre 1900.*
Livraghi Angelo, corso Garibaldi 94, Milano . . . *28 gennaio 1905.*
Locatelli dott. **Mario,** Distillerie Italiane, Savona . *14 febbraio 1903.*
Longhi dott. **Achille,** via Milano 16-6, Genova . . *17 novembre 1900.*

Lucchini dott. **Virginio**, via A. Appiani 9, Milano . *17 novembre 1900.*
Lucini dott. **Nino**, via Bertani 12, Milano . . . . *15 aprile 1905.*
Lustig dott. **Giuseppe**, via Spiga 25, Milano . . . *22 gennaio 1898.*
Luxardo prof. cav. **Ottorino**, R. Istituto tecnico, Venezia . . . . *23 febbraio 1895.*

M

Maderna dott. **Gaetano**, Laboratorio di chimica tecnologica, piazza Cavour 4, Milano . . . . . *20 dicembre 1905.*
Magni onor. **Magno**, Unione concimi chimici, via S. Nicolao 7, Milano . . . . *21 marzo 1903.*
Magri dott. **Giuseppe**, R. Università, Pisa . . . . *18 novembre 1905.*
Malerba dott. **Onorato**, Fabbrica candele e saponi Berselli e C., via Bossi 2, Milano . . . . . *23 febbraio 1895.*
Manzoni dott. **Enrico**, via S. Paolo 11, Milano . . *19 giugno 1897.*
Manuelli prof. **Camillo**, Laboratori di Sanità, piazza V. Emanuele 12 B, Roma . . . . *11 gennaio 1908.*
Maraschini dott. **Ferdinando**, via Amedei 3, Milano *28 gennaio 1905.*
Mari ing. **Giovanni**, Società Italiana degli alcools, via Arena 21, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Martignoni, Mela e C. (ditta), piazza S. Marcellino 6-5, Genova . . . . *18 novembre 1899.*
Martini dott. **Pio**, corso Garibaldi 94, Milano . . *14 marzo 1908.*
Masera dott. **Ercole**, viale P. Garibaldi 14, Milano. *18 novembre 1905.*
Masserano dott. **Guido**, Miniere di Monteponi, Sardegna . . . . *11 maggio 1901.*
Mazzaron dott. **Giuseppe**, Laboratorio chimico municipale, Vicenza . . . . *8 aprile 1899.*
Mazzucchelli ing. **Vittorio**, via A. Saffi 17, Milano *18 dicembre 1897.*
Mazzucchi dott. **Carlo**, Fabbrica concimi, Mantova. *4 novembre 1905.*
Mendini dott. **Achille**, corso P. Romana 64, Milano *5 giugno 1895.*
Menin dott. **Alfredo**, via Boccaccio 35, Milano . . *27 febbraio 1904.*
Menozzi prof. comm. **Angelo**, Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . . . *23 febbraio 1895.*
Meyer Max, Colorificio ital., via S. Cristoforo, Milano *5 giugno 1895.*
Misani prof. **Davide**, R. Istituto tecnico, Teramo . *23 febbraio 1895.*
Molinari prof. **Ettore**, Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri, via S. Marta 18, Milano . . *23 febbraio 1895.*
Monti dott. **Carlo**, Cotonificio Borghi, Varano . . *22 dicembre 1902.*
Moreschi dott. **Annibale**, via Marsala 8, Milano . . *16 giugno 1907.*
Mori Arnaldo, via Lazzaro Palazzi 4, Milano. . . *31 gennaio 1903.*
Morselli dott. **Giovanni**, Stabilimento Carlo Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *22 marzo 1902.*
Motta dott. **Adolfo**, corso Buenos Aires 65, Milano *14 marzo 1908.*
Mottana Eugenio, via Aurelio Saffi 26, Milano . . *23 febbraio 1895.*

Mrach ing. **Adolfo,** Stabilimento Pirelli, Ponte Seveso, Milano . . . . *19 febbraio 1898.*
Muraro dott. **Francesco,** Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *25 febbraio 1905.*

N

Namias cav. prof. **Rodolfo,** via Malpighi 3, Milano . *25 aprile 1896.*
Nardi Ugo, Stabilimento C. Erba, Dergano . . . . *25 febbraio 1899.*
Nasini prof. **Raffaello,** Istituto chimico, v. S. Maria, Pisa . . . . *5 dicembre 1896.*
Natoli dott. **Rinaldo,** Villa Gloria, Bellinzona . . *5 dicembre 1908.*
Negri prof. **Camillo,** R. Istituto tecnico, Verona . . *10 aprile 1897.*
Neppi dott. **Bice,** Istituto sieroterapico, Milano . . *23 febbraio 1997.*

O

Omati Libero, via Costa 1, Lodi . . . . *25 gennaio 1902.*
Ortoleva prof. **Giovanni,** R. Istituto tecnico Carlo Cattaneo, piazza Mentana, Milano . . . . . *3 dicembre 1904.*

P

Pagani dott. **Flaminio,** Stabilimento Migone corso Buenos Aires, Milano . . . . *25 aprile 1896.*
Pagani dott. **Mario,** via Castelnuovo 7, Como . . *6 febbraio 1904.*
Paganini, Villani e C., Società pel commercio di coloniali, droghe e medic., v. Leopardi 15, Milano *20 giugno 1896.*
Paoli dott. **Umberto,** Societad General de Productos Quimicos, Buenos Aires . . . . *2 dicembre 1906.*
Parenti dott. **Carlo,** Fonderia Bolognese, Bologna . *18 aprile 1903.*
Parmeggiani dott. **Aurelio,** Stabilim. Gianelli-Majno, Mortara . . . . *3 dicembre 1904.*
Parodi Delfino ing. **Leopoldo,** v. Meravigli 7, Milano *19 maggio 1900.*
Pasini dott. **Piero,** via Marsala 8, Milano . . . . *6 giugno 1896.*
Pasqualis prof. **Giusto,** Istituto bacologico, Vittorio Veneto . . . . *19 dicembre 1896.*
Pastori ing. **Cleto,** Manifattura Pastori, via Tortona 40, Milano . . . . *19 novembre 1904.*
Paternò prof. **Emanuele,** senatore del Regno, via Nazionale 13, Roma . . . . *22 aprile 1899.*
Pavesi dott. **Vittorio,** Laborat. Municipale, Piacenza *27 gennaio 1900.*
Pellegrini dott. **Luigi,** via Senato 8-A., Milano . . *6 febbraio 1904.*
Perelli ing. **Guido,** Associazione utenti caldaie a vapore, via Cappuccio 14, Milano . . . . . *5 aprile 1902.*
Pettazzi dott. **Ubaldo,** via Pier Marini 6, Milano . . *27 giugno 1903.*

Pigorini dott. **Pio**, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *8 gennaio 1898.*
Pirelli ing. **G. B.**, Ponteseveso 18, Milano . . . *4 maggio 1907.*
Piutti prof. **Arnaldo**, R. Università, Napoli . . . *18 novembre 1899.*
Plancher prof. **Giuseppe**, R. Università, Parma . . *23 novembre 1907.*
Pollacci prof. comm. **Egidio**, Labor. di chimica farmaceutica e tossicologica nella R. Università, Pavia *23 febbraio 1895.*
Pollacci dott. **Gino**, Orto botanico, Pavia . . . . *25 aprile 1908.*
Prada rag. **Demetrio**, via Fontana 16, Milano . . *25 aprile 1896.*
Pugnetti dott. **Gius.**, Stamperia Bernocchi, Legnano *19 maggio 1906.*
Purgotti dott. **Attilio**, R. Scuola Superiore d'Agricoltura, Portici . . . . *15 maggio 1895.*

R

Radice dott. **Giosuè**, corso Garibaldi 2, Milano . . *14 maggio 1898.*
Ranieri Pini, enotecnico, via B. Marcello 38, Milano *26 gennaio 1908.*
Ravizza Vittore, Linificio e Canapificio Nazionale, corso S. Celso 42, Milano . . . . *3 dicembre 1899.*
Redaelli ing. **Pietro**, Lecco . . . . *13 novembre 1898.*
Remondini dott. **Giuseppe**, via Vittoria 47, Milano *23 febbraio 1895.*
Richard cav. **Augusto**, corso Venezia 52, Milano . *5 giugno 1895.*
Rittermann Daniele, Cotonificio Bergamasco, Ponte di Nossa . . . . *19 maggio 1906.*
Rodatz dott. **Paolo**, Fabbrica di concimi, Vercelli . *5 giugno 1895.*
Romagnoli dott. **Achille**, c. Garibaldi 83-85, Milano *23 febbraio 1895.*
Rossi dott. **Carlo**, Legnano . . . . *5 dicembre 1903.*
Rossi dott. **Giulio**, corso S. Celso 33, Milano . . . *31 gennaio 1895.*
Rota prof. **Giovanni Angelo**, Sondrio . . . . *19 dicembre 1896.*
Rotondi ing. **Pietro**, Paderno Dugnano . . . . . *6 giugno 1896.*
Roveda Giovanni Battista, Stabilimento Erba, via Marsala 5, Milano . . . . *18 novembre 1895.*
Rusconi Mario, Tint. Rusconi vl. P. Romana, Milano *25 aprile 1896.*

S

Sala Virginio, Saronno . . . . *28 dicembre 1900.*
Salmoiraghi ing. **Francesco**, p. Castello 17, Milano *7 marzo 1896.*
Sarti dott. **Vittorio**, Stabilimento Candiani-Girardi, Bovisa (Milano) . . . . *28 gennaio 1905.*
Sassi ing. **Francesco**, via Manzoni 4, Milano . . . *23 marzo 1907.*
Schiaparelli dott. **Emilio**, via Fatebenefratelli 7, Milano . . . . *20 febbraio 1897.*
Seassaro dott. **Piero**, via S. Nazaro 6-8, Genova . *14 gennaio 1905.*
Sessa Luigi, via Arena 21, Milano . . . . *9 febbraio 1907.*
Severini dott. **Ferruccio**, p.ª Guido Grandi 6, Como *18 novembre 1899.*

Siemoni dott. **Valfredo,** Laboratorio di chimica agraria, via Marsala 8, Milano . . . . *15 cembre 1906.*
Signorini ing. **Alfredo,** Fabbrica concimi, Piacenza *6 aprile 1907.*
Sifferlen Edoardo, Società Italiana della seta Chardonnet, Padova . . . . *19 maggio 1906.*
Sizzo dott. **Neri,** via Petrella 14, Milano . . . . *7 maggio 1904.*
Soncini dott. **Emilio,** corso P. Romana 18, Milano . *14 gennaio 1905.*
Spasciani ing. **Mesmer,** Vetreria lombarda, via Savona 63, Milano . . . . *23 febbraio 1895.*
Spica prof. **Pietro,** R. Università, Padova . . . . *27 novembre 1900.*
Spreafico Pompeo, via Lazzaro Palazzi 6, Milano . *23 febbraio 1895.*
Squassi Felice di **Odoardo,** via Amedei 13, Milano *18 dicembre 1897.*
Stella dott. cav. **Gustavo,** Primo Sindacato agrario cooperativo, piazza Fontana 2, Milano . . . *15 maggio 1895.*
Stoppani dott. **Ermenegildo,** Vicenza . . . . . . *23 febbraio 1895.*

T

Tarlarini ing. **Carlo,** stabilimento De Angeli, alla Maddalena, Milano . . . . *23 novembre 1895.*
Tobler dott. **Oscar,** Agnano (Pisa) . . . . *27 gennaio 1900.*
Tomarchio dott. **Giuseppe,** via Paleocapa 21, Savona *22 marzo 1902.*
Tondani dott. **Carlo,** R. Università, Napoli . . . *7 maggio 1904.*
Trabattoni dott. **Enrico,** via Leopardi 29, Milano . *16 maggio 1903.*
Truffi prof. **Ferruccio,** Scuola di commercio, Venezia *11 maggio 1901.*

U

Usiglio dott. **Angelo,** Dergano (Milano) . . . . . *7 gennaio 1899*

V

Vaccari dott. **Mario,** corso Buenos Aires 1, Milano *11 gennaio 1908.*
Vandone Gianfranco, Codigoro (Ferrara) . . . . *3 giugno 1899.*
Vanossi ing. **Lorenzo,** via Pr. Umberto 8, Milano . *23 novembre 1895.*
Vanzetti dott. **Lino,** Laboratorio di chimica organica, via Marsala 8, Milano . . . . *27 gennaio 1900.*
Venturini Vittorio, via Orefici 2, Milano . . . . *11 marzo 1899.*
Venzaghi Pietro, Busto Arsizio . . . . *19 maggio 1906.*
Vicaro ing. **Edoardo,** via S. Vittore Grande 6, Milano *19 maggio 1906.*
Villavecchia prof. **Vittorio,** Laboratorio centrale delle Gabelle, Roma . . . . *5 novembre 1898.*
Visconti di Modrone conte **Giuseppe,** via Cerva 44, Milano . . . . *17 dicembre 1904.*

Vitali prof. **Dioscoride**, R. Università, Bologna . . *16 dicembre 1899.*
Vitali prof. **Guido**, Cartiera Centrale, Corneto Tarquinia (Roma) . . . . *25 aprile 1896.*
Vogel ing. **Luigi**, Foro Bonaparte 70, Milano . . . *25 aprile 1896.*
Volpato dott. **Giacinto**, via Larga 6, Milano . . . *24 marzo 1906.*

Z

Zambelletti dott. **Leopoldo**, piazza S. Carlo, Milano *23 febbraio 1896.*
Zamboni Cesare, Società Portland dell'Adriatico, Bergamo . . . . *22 marzo 1902.*
Zanotti prof. **Venturo**, Unione concimi, Vicenza . . *4 dicembre 1897.*
Zappa dott. **Ettore**, corso Buenos Aires 3, Milano . *23 febbraio 1895.*
Zavaritt dott. **Giulio**, Gorle (Bergamo) . . . . . *4 luglio 1896.*
Zecchini prof. **Filippo**, R. Istituto Tecnico, Pavia . *11 maggio 1901.*
Zecchini prof. ing. cav. **Mario**, R. Stazione sperimentale agraria, via Ormea 47, Torino. . . . *4 luglio 1896.*
Zenoni dott. **Menotti**, chimico-farmacista, Monza . *23 febbraio 1895.*
Zironi dott. **Cesare**, via Cernaia 11, Milano . . . *23 febbraio 1895.*

INDICE

FASCICOLO I-II.

FASCICOLO III-IV.

FASCICOLO V-VI.

FASCICOLO VII-VIII.

466692

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY,
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

v. 12-13
(1906-07)

VOLUME XII. — FASC. I E II.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

TPK

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE 25	50	100
Per ogni 16 pag.ne . L.	**11**	**12**	**14**
" " 8 " . "	**9**	**10**	**12**
" " 4 " . "	**6**	**7**	**9**

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

CARLO ERBA

Via Marsala, 5 - MILANO - 5, Via Marsala

PRODOTTI CHIMICI

PURI

PRODOTTI CHIMICI

PER INDUSTRIA

Acetone, Cloroformio

ETERE, ALCOOL ASSOLUTO

Formalina (Soluzione 40 %)

APPARECCHI DI VETRO

per Gabinetti di chimica

Tubi di vetro fusibili

bianchi e gialli

CAPSULE DI PORCELLANA, ecc.

APPARECCHI ORSAT

in cassetta, L. 60 cadauno.

VI Congresso Internazionale

di

CHIMICA APPLICATA

Roma, 26 aprile - 3 maggio

UFFICIO DI SEGRETERIA: via Panisperna 89 - Roma

LEOPOLD CASSELLA & Co.

G. m. b. H.

FABBRICA DI COLORI D'ANILINA

Francoforte s/M.

Succursali:

Fabbrica Russa di Colori d'anilina Leopold Cassella & Co. a Riga

Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes a Lione.

SPECIALITÀ:

Nero Immedial, brev. - Bleu Immedial, brev. - Bruno Immedial, brev.
Bronzo Immedial, brev.

COLORI DIAMIN BREVETTATI.

Neri Naftol	brev.	Cyanol	brev.	Croceina	brev.
Neri Naftilamina	»	Verde Naftol	»	Tioflavina	»
Neri antracite	»	Violetto Formile	»	Fosfina	»
Bleu Naftol	»	Ponceau	»	Bleu Metilene	»

Neri acidi Antracene brev.
Bruno acido Antracene »
Giallo Antracene »
} per lana solidi, alla fola

Neri Antracene al cromo, brevettati.

COLORI LANACYL, BREVETTATI.

Verde solido, brillante e all'acido. Safranina, Eosina, Eritrosina, Phloxina, Irisamina, Roccellina, Cocciniglia brillante, Bleu all'acqua ed alcalino, Bruno Bismarck, Aranci e Gialli, Giallo Naftol, Crysoidina, Tropeolina, Violetti, ecc.

Bleu Metafenilene	brev.	Naphtindon	brev.
Indazina	»	Paranitranilina e Nitrazol	»

Hecht
THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

VOLUME XII. — FASC. III E IV.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. .	L. 11	12	14
„ „ 8 „ .	„ 9	10	12
„ „ 4 „ .	„ 6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
„ **60** „ una mezza pagina
„ **40** „ un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
„ **15** „ una mezza pagina
„ **10** „ un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

DEC 14

Hechert NY

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY, ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

VOLUME XII. — FASC. V E VI.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **A. Coppadoro**, Elettrolisi dei cloruri alcalini colle correnti alternate. — **G. Maderna**, Contributo alla separazione del nichel. — **A. Coppadoro**, Applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate. — **Piero Fenaroli**, Determinazione ponderale dell'ozono e numero d'ozono degli olii. — Rivista dei periodici.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	**11**	**12**	**14**
" " 8 " . "	**9**	**10**	**12**
" " 4 " . "	**6**	**7**	**9**

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

Hechert N. Y.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY, ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1906

VOLUME XII. — FASC. V E VI.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **A. Coppadoro**, Elettrolisi dei cloruri alcalini colle correnti alternate. — **G. Maderna**, Contributo alla separazione del nichel. — **A. Coppadoro**, Applicazioni elettrolitiche delle correnti alternate. — **Piero Fenaroli**, Determinazione ponderale dell'ozono e numero d'ozono degli olii. — Rivista dei periodici.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1906

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	11	12	14
" " 8 " . . "	9	10	12
" " 4 " . . "	6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

166053

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. I E II.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Regolamento per i plichi suggellati. — Statuto della Società Chimica di Milano. — Comunicazioni originali: **Giuseppe Gianoli,** Nuova disposizione per determinare l'umidità delle fibre tessili. — **P. Biginelli,** Sulle cause di errori inerenti al processo Kerner-Weller per la ricerca delle basi isomere della chinina nel solfato di chinina. — **G. Gianoli,** Contributo all'analisi delle sete tinte. — **G. Cornalba,** La composizione chimica del latte del Lodigiano e territori finitimi. — **A. Coppadoro,** Sulla formazione elettrolitica di composti perossigenati dello stagno. — Elenco dei soci.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Corso Vittorio Emanuele num. 12-16

1907

Annuario della Società Chimica
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. .	L. **11**	**12**	**14**
" " 8 " . .	" **9**	**10**	**12**
" " 4 " . .	" **6**	**7**	**9**

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

PUBLIC LIBRARY.
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. III E IV.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	**11**	**12**	**14**
" " 8 " . . "	**9**	**10**	**12**
" " 4 " . . "	**6**	**7**	**9**

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

PUBLIC LI
ASTOR, LENO
TILDEN FOUN

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. III E IV.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine . . L.	11	12	14
" " 8 " . . "	9	10	12
" " 4 " . . "	6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

Sci 488 1

O

Memoir
New York

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. V E VI.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pel non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine . .	L. 11	12	14
" " 8 " . .	" 9	10	12
" " 4 " . .	" 6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. VII E VIII.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **Vincenzo Fino** L'industria delle terre rare. — **Luigi Gabba**, Problema dell'insegnamento chimico-tecnologico. — **Giuseppe Gianoli**, Contributo per caratterizzare le sete del baco domestico. — **G. Morselli**, La denaturazione dell'alcool in Italia.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	11	12	14
" " 8 " . . "	9	10	12
" " 4 " . . "	6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

united with: Società di Roma with ... Società ...
518845

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. I E II.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **F. Muraro**, Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina. — **E. Mollnari**, L'alimentazione dei bachi da seta con foglia parzialmente disinfettata. — **G. Ciamician**, La chimica organica negli organismi. — **A. Menozzi**, Ricerche nel gruppo della colesterina. — **G. Gianoli**, Sulla composizione delle benzine per gli automobili.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine . L.	13	14	16
" " 8 " . "	10	11	13
" " 4 " . "	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. III E IV.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

Annuario della Società Chimica
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE		
		25	50	100
Per ogni 16 pagine.	L.	13	14	16
" " 8 "	"	10	11	13
" " 4 "	"	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. **100** per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. **25** per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. V E VI.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richeste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	11	12	14
" " 8 " . "	9	10	12
" " 4 " . "	6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

51 ·
O

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. V E VI.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	**11**	**12**	**14**
„ „ 8 „ . „	**9**	**10**	**12**
„ „ 4 „ . „	**6**	**7**	**9**

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
„ **60** „ una mezza pagina
„ **40** „ un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
„ **15** „ una mezza pagina
„ **10** „ un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1907

VOLUME XIII. — FASC. VII E VIII.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **Vincenzo Fino** L'industria delle terre rare. — **Luigi Gabba,** Problema dell'insegnamento chimico-tecnologico. — **Giuseppe Gianoli,** Contributo per caratterizzare le sete del baco domestico. — **G. Morselli,** La denaturazione dell'alcool in Italia.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1907

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	11	12	14
" " 8 " . . "	9	10	12
" " 4 " . . "	6	7	9

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla coper tina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

united with: Socie
di Roma with
Societ...

518845

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. – FASC. I E II.

SOMMARIO. — Cronaca della Società. — Comunicazioni originali: **F. Muraro**, Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina. — **E. Molinari**, L'alimentazione dei bachi da seta con foglia parzialmente disinfettata. — **G. Ciamician**, La chimica organica negli organismi. — **A. Menozzi**, Ricerche nel gruppo della colesterina. — **G. Gianoli**, Sulla composizione delle benzine per gli automobili.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

	COPIE		
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	13	14	16
" " 8 " . "	10	11	13
" " 4 " . "	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

THE NEW Y
PUBLIC LIBR
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUND

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. III E IV.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pel non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala, 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

ANNUARIO DELLA SOCIETÀ CHIMICA
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine. . L.	13	14	16
" " 8 " . . "	10	11	13
" " 4 " . . "	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. 100 per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. 25 per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

THE NE
PUBLIC L
ASTOR, ...
TILDEN ...

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. V E VI.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala 8.

MILANO
TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)
Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

Annuario della Società Chimica
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine . . L.	13	14	16
" " 8 " . . "	10	11	13
" " 4 " . . "	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla copertina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. **100** per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. **25** per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

Apr 8 09

ANNUARIO

DELLA

SOCIETÀ CHIMICA

DI MILANO

1908

VOLUME XIV. — FASC. VII E VIII.

L'Annuario della Società Chimica di Milano esce in otto fascicoli all'anno e viene distribuito gratuitamente ai Soci. Pei non Soci l'abbonamento costa L. 10 per l'Italia, L. 15 per l'Estero. Per richieste od altro rivolgersi al Segretario

Ing. Giuseppe Appiani, via Marsala 8.

MILANO

TIPOGRAFIA DEGLI OPERAI (SOCIETÀ COOPERATIVA)

Via Spartaco, 6 (viale P. Romana)

1908

Annuario della Società Chimica
DI MILANO

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano viene pubblicato in otto fascicoli all'anno, corrispondenti agli otto mesi di vita attiva della Società. I fascicoli vengono spediti gratuitamente ai soci. Pei non soci l'abbonamento costa: **L. 10** all'anno per l'Italia, **L. 15** pei paesi dell'Unione postale.

PUBBLICAZIONE DEI LAVORI.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accoglie i lavori dei soci e dei non soci: memorie originali, relazioni sopra i progressi della chimica e riviste di chimica generale ed applicata.

I lavori debbono occupare poche pagine di stampato: le memorie eccessivamente lunghe non vengono pubblicate che in sunto, salvo casi speciali a giudizio della Presidenza.

I titoli delle comunicazioni devono essere presentati alla Segreteria almeno otto giorni prima delle sedute, ed i manoscritti almeno due giorni prima. I lavori verranno pubblicati, salvo casi speciali, nel fascicolo del mese in cui ebbe luogo la comunicazione.

Per le memorie originali di non più di otto pagine di estensione vengono dati gratis venticinque estratti. Per le relazioni e le riviste e per un numero di estratti delle memorie originali maggiore di venticinque, le spese sono a carico dei richiedenti e sono regolate dalla tabella seguente:

		COPIE	
	25	50	100
Per ogni 16 pagine . . L.	13	14	16
" " 8 " . . "	10	11	13
" " 4 " . . "	7	8	10

I clichés e le tavole fuori testo, salvo accordi speciali, sono a carico degli autori.

ANNUNZI A PAGAMENTO.

L'*Annuario* della Società Chimica di Milano accetta sulla coper tina annunci di Case di apparecchi e prodotti chimici, limitando l'accettazione alle Case note per la loro importanza e agli annunci di carattere esclusivamente tecnico o scientifico. La tassa per le inserzioni è così regolata:

Per un anno

L. **100** per una pagina intera
" **60** " una mezza pagina
" **40** " un quarto di pagina

Per una volta sola

L. **25** per una pagina intera
" **15** " una mezza pagina
" **10** " un quarto di pagina

Per richieste, schiarimenti od altro rivolgersi al Segretario

Ing. GIUSEPPE APPIANI

Via Marsala 8.

SOCIETÀ CHIMICA DI MILANO

BIENNIO 1907-1908

CONSIGLIO DIRETTIVO:

Presidente: Prof. **Giuseppe Gianoli**. — *Vicepresidenti:* Professore **Giacomo Carrara**, conte **Giuseppe Visconti di Modrone**. — *Consiglieri:* Comm. **Ettore Candiani**, cav. **Antonio Cederna**, prof. **Guglielmo Körner**, prof. **Ettore Molinari**, cav. **Augusto Richard**, prof. **Pietro Spica**. — *Segretario:* Ing. **Giuseppe Appiani**, *Vicesegretario:* dott. **Valfredo Siemoni**. — *Cassiere:* Dott. **Ettore Zappa**.

EFFEMERIDE DELLE SEDUTE

1908.

Gennaio . . .	11 e 25	Maggio . . .	9 e 23	Settembre . .	vacanza
Febbraio . . .	8 „ 22	Giugno	6 „ 20	Ottobre . . .	„
Marzo	14 „ 28	Luglio	vacanza	Novembre . .	7 e 21
Aprile	11 „ 25	Agosto . . .	„	Dicembre . .	5 „ 19

AVVISO AI SOCI.

Le sedute si tengono alle 9 di sera, nella sede della Società in via S. Paolo 10, dove trovasi anche la Biblioteca della Società.

I titoli delle comunicazioni, i manoscritti, le domande di ammissione, le richieste di informazioni, ecc., devono essere diretti al segretario ing. **Giuseppe Appiani**, in via Marsala 8.

I pagamenti delle quote sociali si ricevono presso il cassiere dott. **Ettore Zappa**, in corso Buenos Aires 3.

I soci possono asportare libri e giornali dalla Biblioteca sociale **il mercoledì** ed il **sabato** dalle ore **20** alle **21**, facendone richiesta al vicesegretario dott. **Valfredo Siemoni**.

I soci possono anche usufruire dei libri e dei giornali delle altre Società federate, rivolgendosi ai bibliotecari delle singole Società e attenendosi alle norme stabilite per ciascuna di esse.

I giornali e in genere le pubblicazioni periodiche non possono essere asportate dalla Biblioteca se non dopo che sia pervenuto il numero successivo a quello richiesto dal socio.

LA PRESIDENZA.

MILANO
Via G. Revere 2

Ditta F. KORISTKA

MILANO
Via G. Revere 2

UNICA FABBRICA NAZIONALE DI MICROSCOPI ED ACCESSORI

Ditta fornitrice di tutti i Gabinetti Universitari del Regno

NUOVO MICROSCOPIO GRANDE MODELLO

composto del Nuovo Stativo IV*a* munito di apparato Abbe con diaframma ad iride e con movimento a pignone e cremagliera per spostarlo sotto il piano del tavolino, con tavolino in ebanite, manovella di fermo all'inclinazione della parte superiore, divisione e millimetri al tubo portaoculare; revolver triplo; due obbiettivi a secco e 7*, un obbiettivo ad immersione omogenea $^1/_{12}$"; due oculari 2 e 4; ingrandimenti fino a 1000 diametri; il tutto posto in elegante armadietto di mogano lucidato con

Stativo IV^a a tavolino circolare girevole

e con viti di spostamento per muovere il preparato (secondo figura)

Lire 410.

Con **Stativo IV^a a tavolino rettangolare fisso**

Lire 400.

Catalogo generale gratis a semplice richiesta.

Si accordano pagamenti rateali mensili.

Dott. ETTORE ZAPPA

PRODOTTI CHIMICI

COMPOSTI ORGANICI ED INORGANICI

PRODOTTI PURI PER ANALISI

SOLUZIONI TITOLATE - CARTE REATTIVE

ACIDI E PRODOTTI PER L'INDUSTRIA

MILANO — *Corso Buenos Aires 3* — MILANO

Catalogo a richiesta.

BABCOCK & WILCOX LTD.

LONDRA e GLASCOW

MILANO — 4, Via Dante, 4 — MILANO

Procuratore generale per l'Italia: Ing. E. de STRENS

I Generatori **BABCOCK & WILCOX** sono riconosciuti come le più razionali e le più robuste caldaie, esse **sono le più sicure e le più economiche**; e sono preferite in qualunque impianto industriale ai tipi antichi, per la loro semplicità, per la loro adattabilità alle esigenze dello spazio disponibile e per la loro resistenza alle più elevate pressioni.

Diffuse in Europa America, Australia, ecc., raggiungono oggi **quattro milioni di mq.** di superficie riscaldata, **applicate a tutte le industrie indistintamente.**

IMPIANTI ESEGUITI

PER OLTRE 5 MILIONI DI METRI QUADRATI DI SUPERFICIE RISCALDATA

di cui 84 mila in Italia

per pressioni da otto a sedici atmosfere

La filiale di Milano fornisce gratis a richiesta progetti e preventivi, sia per impianti nuovi che per modificazioni di impianti esistenti per tutto ciò che si riferisce alla produzione del vapore.

La più alta ricompensa, GRAND PRIX, all'Esposizione Universale Parigi 1900

Parigi 1899, Anversa 1894, Lione 1894, Bruxelles 1897, Como 1899

Economizzatori, Surriscaldatori di vapore

APPARECCHI D'ALIMENTAZIONE E DI DEPURAZIONE

Griglie e focolari speciali per i diversi combustibili

TUBAZIONI DI VAPORE PER ALTE PRESSIONI

Richiamiamo l'attenzione degli industriali sulla convenienza del nostro surriscaldatore le cui applicazioni vanno rapidamente crescendo.

IL MESE SCIENTIFICO E INDUSTRIALE

Rivista Analitica delle Riviste Tecniche

8, rue Nouvelle, PARIGI — Via Carlo Alberto 3, TORINO.

Quest'opera, pubblicata sotto il patronato degli scienziati più illustri della Francia, dell'Inghilterra, della Germania, dell'Austria, dell'Italia, della Svizzera, degli Stati Uniti, ecc. dà ogni mese il *riasunto pratico* di 600 dei migliori articoli scelti fra i lavori pubblicati in *tutto il mondo*, in inglese, in tedesco, in francese, in italiano, in russo, ecc. Questa pubblicazione è diretta agli Industriali, agli Ingegneri, agli Economisti, ai Professori, ai Chimici, e a tutti coloro che hanno poco tempo da disporre per la lettura e grande bisogno d'essere informati.

ABBONAMENTO ANNUO L. 25;

Prezzo per ciascun fascicolo di 160 pagine L. 2. - Numero di saggio gratis dietro domanda.

Ufficio Tecnico del M. S. I. - *8, rue Nouvelle, PARIGI, 9e*

Coi nostri collaboratori noi abbiamo organizzato un ufficio che eseguisce qualunque studio scientifico, tecnico, bibliografico, che gli viene richiesto. Noi aiutiamo l'*industriale* che intraprende una nuova fabbricazione, l'*ingegnere* che deve risolvere un problema a lui poco famigliare, il *professore* che deve fare una conferenza, lo *studente* che si prepara ad un esame, ecc., fornendo loro sia un *lavoro bibliografico* dettagliato, sia uno *studio completo* con prezzi di rivendita, piani, precauzioni a prendere, disegni, posizioni, ecc.

7.000.000 di schede.

☛ ***Domandare schiarimenti speciali. - Richieste soddisfatte nel più breve tempo possibile.*** ☚

PREZZI MODERATISSIMI.

I lavori eseguiti restano di proprietà del committente.

A. C. ZAMBELLI

TORINO — Corso Raffaello 20

MILANO — 4 - Via Gesù - 4

CASE RIUNITE

Stabilimento con Lavorazione del vetro e Officina meccanica

COSTRUZIONI SU DISEGNO

Forniture complete per Laboratori di Chimica industriale, di Bromatologia e di Chimica agraria

SPECIALITÀ "VITROBUR" vetro resistentissimo lavorato in recipienti a fuoco diretto - Tubi per livelli di caldaie.

Apparecchi di disinfezione - Autoclave a triplo effetto Zambelli (premiata con medaglia d'argento all'Esposizione di Parigi 1900).

VII CONGRESSO INTERNAZIONALE DI CHIMICA APPLICATA
IN LONDRA

AVVISO DI CONCORSO.

Il Comitato esecutivo del VI Congresso internazionale di chimica applicata, che ebbe luogo in Roma nella scorsa primavera, prevede, che sulla somma totale raccolta per il Congresso, rimarrà disponibile, dopo pagate le spese per la stampa degli Atti, una cifra, che non può oggi esattamente venire precisata, ma che si calcola superiore alle L. 20.000. Il Comitato medesimo, volendo impiegare tale residuo a vantaggio del progresso della chimica e delle sue applicazioni, ha stabilito di disporre di detta somma a favore dei giovani chimici italiani, i quali desiderassero recarsi a Londra per fare delle comunicazioni originali al VII Congresso internazionale di chimica applicata che ivi si terrà nell'estate del 1909.

Viene aperto perciò un concorso ad un numero di ***borse,*** non inferiore a ***venti, di lire Mille ciascuna,*** somma sufficiente per le spese di viaggio e di soggiorno a Londra durante il periodo del Congresso.

A questo concorso potranno prendere parte tutti i giovani italiani che al 31 dicembre 1908 proveranno di essere da un biennio almeno assistenti o preparatori in uno dei Laboratori delle R. Università, delle Scuole per gli ingegneri, delle Stazioni agrarie o delle Scuole superiori di agricoltura, nei Laboratori chimici dipendenti dal Ministero delle Finanze e di quello dell'Interno, o nei Laboratori chimici municipali. Saranno anche ammessi i giovani che alla suddetta data proveranno di avere conseguita la laurea in chimica o chimica e farmacia da di più di un quinquennio e che si troveranno addetti anche a Laboratori privati o dipendenti da Società industriali.

Le domande per essere ammessi al concorso, munite dei documenti e dei titoli scientifici sopraindicati, ed accompagnate da un sunto della comunicazione che il concorrente si impegna di fare al Congresso di Londra, dovranno essere indirizzate, non più tardi del 31 marzo 1909, al Presidente del VI Congresso internazionale di chimica applicata, prof. E. Paternò (via Panisperna, 89, Roma).

Una Commissione di cinque membri, nominata dal Comitato esecutivo del Congresso, farà la scelta dei vincitori del concorso. Il giudizio della Commissione sarà definitivo ed inappellabile.

La somma di ***lire Mille*** verrà pagata ai vincitori del concorso in due rate: la prima dieci giorni avanti del giorno fissato per l'apertura del Congresso; la seconda, direttamente a Londra, l'indomani dell'apertura del Congresso medesimo.

Per schiarimenti rivolgersi al prof. E. Paternò.

Roma, 1° dicembre 1906.

PER IL COMITATO ESECUTIVO

del VI Congresso internazionale di Chimica applicata

IL SEGRETARIO GENERALE
Prof. **Vittorio Villavecchia**

IL PRESIDENTE
Prof. **EMANUELE PATERNÒ.**